PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 1. 1. Januar 1921. Redaktionsschluß für No. 3 am 5. Januar 1921. 22. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Schottky, Dynamisches Quantengewicht, Nernstsches Theorem und Gibbssches Paradoxon. S. 1.

E. Mauz, Kritisches zur Messung der Horizontalintensität. S. 11.

A. Byk, Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten. S. 15.

G. Kirsch, Über radioaktive Tatsachen und Kernstruktur. S. 20.

A. Kopff, Bemerkung zur Rotationsbewegung im Gravitationsfeld der Sterne. S. 24.

W. Kramer, Über die Verwertung des Spiegelbildes in der Photogrammetrie. S. 24.

A. Fischer, Über eine neue Methode zur näherungsweisen Lösung von Differentialgleichungen. S. 26.

H. C. Burger, Das Leitvermögen verdünnter mischkristallfreier Legierungen. S. 28.

H. Thirring, Berichtigung zu meiner Arbeit: Über die Wirkung rotierender ferner Massen in der Einsteinschen Gravitationstheorie. S. 29.

Besprechungen:

P. Luckey, Einführung in die Nomographie. S. 30.

J. Perry, Höhere Mathematik für Ingenieure. S. 31.

M. Giua u. C. Giua-Lollini, Combinazioni chimiche fra metalli. S. 31.

G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben. S. 32.

Berichtigung. S. 32.

Tagesereignisse. S. 32.

Personalien. S. 32.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Dynamisches Quantengewicht, Nernstsches Theorem und Gibbssches Paradoxon.

Von W. Schottky.

Einleitung.

Durch Arbeiten Einsteins[1]), O. Sterns[2]), K. F. Herzfelds[3]) u. a. ist folgender Zusammenhang des Nernstschen Theorems mit der Quantentheorie zur Evidenz gebracht worden:

„Für verschiedene Zustände eines Systems, dessen stoffliche Zusammensetzung gegeben ist, ist der Temperaturkoeffizient der freien Energie beim absoluten Nullpunkt dann und nur dann identisch, wenn das Gewicht des untersten Quantenzustandes für diese verschiedenen Zustände dasselbe ist."

Wird definitionsmäßig die Vertauschbarkeit gleicher Elemente in der Berechnung des Gewichtes unterschlagen, so kann für reine Stoffe mit fester Lagerung aller Teilchen (ein wegen der Nullpunktsenergie allerdings in Wirklichkeit nicht realisierbarer Idealfall) das Gewicht gleich 1 gesetzt werden, der Temperaturkoeffizient der freien Energie wird dann gleich 0; für alle anderen Modifikationen, für die der Temperaturkoeffizient der freien Energie ebenfalls gleich 0 ist, müßte dann also auch das Gewicht des untersten Quantenzustandes gleich 1 sein.

Bei der Untersuchung der Frage, ob das vom statistisch-quantentheoretischen Standpunkt aus verständlich ist, hat man sich bisher auf das „Vertauschungsgewicht" beschränkt, das heißt: man hat untersucht, ob beim absoluten Nullpunkt (also im Quantenzustand kleinster Energie) eine Vielheit möglicher Fälle und damit ein von 1 abweichendes Gewicht dadurch zustande kommen kann, daß ungleichartige Moleküle ihre Lage vertauschen. Einstein vermutete in den von ihm als Mischkristalle bezeichneten Körpern eine solche vollkommene Vertauschbarkeit der ungleichartigen Moleküle bis herab zum untersten Quantenzustand; O. Stern wies dagegen darauf hin, daß auch in Mischkristallen mit sehr ähnlichen Komponenten die Vertauschung ungleichartiger Moleküle im statischen Raumgitter immer eine, wenn auch noch so kleine, Energieänderung bedingt. Es stellt also das in der Entropie bzw. freien Energie auftretende „Vertauschbarkeitsglied" nur scheinbar eine temperaturunabhängige Konstante dar; in Wirklichkeit gibt es beim absoluten Nullpunkt keinen Körper, dessen Zustand nicht auch in bezug auf die Lagerung ungleichartiger Komponenten eindeutig bestimmt wäre. Ob freilich bei gegebenen äußeren Variabeln dieser Zustand des absoluten Minimums der freien Energie immer ein einheitlicher ist, erscheint nach den neueren Untersuchungen Tammans fraglich; vielleicht kann man einen Mischkristall beliebiger Zusammensetzung gar nicht als thermodynamischen Gleichgewichtszustand bis zu beliebig tiefen Temperaturen als einheitliche Phase verfolgen, sondern er spaltet sich unterhalb einer gewissen Temperatur in 2 verschiedene stabile Komponenten von besonders einfacher Zusammensetzung und von solchem Mengenverhältnis, daß sich in Summa das gegebene Mischungsverhältnis ergibt. Es würde dann für solche Körper der Inhalt des Nernstschen Theorems wohl besser durch eine Formulierung ersetzt werden, die nicht auf das ganze Temperaturbereich bis zum absoluten Nullpunkt, sondern nur auf den Zustand bei der betreffenden Temperatur selbst Rücksicht nimmt.

1) Verh. d. D. Phys. Ges. 1914, S. 820.
2) Ann. d. Phys. **49**, 823, 1916.
3) Zeitschr. f. Phys. Chemie **95**, 139—153, 1920.

Hier soll jedoch nicht zu diesen Vertauschbarkeitsfragen Stellung genommen werden, sondern es soll, was meines Wissens bisher noch nicht geschehen ist[1]), eine andere Art von Gewicht eines Quantenzustandes in ihrer Bedeutung für das Nernstsche Theorem diskutiert werden, nämlich die Möglichkeit verschiedener dynamischer Realisierbarkeiten desselben Energiezustandes. So wenig wir auch bisher über die Statistik der Quantenzustände selbst der einfachsten Systeme (Keplerbahn und „rotierende Hantel") wissen, so scheint doch eins sicher zu sein, daß, wenigstens bei den höheren Energiestufen, eine größere Mannigfaltigkeit von gleichwertigen Zuständen möglich ist, die sich durch Verschiedenheiten der durchlaufenen Bahn voneinander unterscheiden, daß also das Gewicht der Quantenzustände dieser einfachen Systeme nicht durchweg gleich 1 ist. Und auch für den untersten Quantenzustand[2]) scheint die Annahme des Gewichtes 1 (wobei immer, wie üblich, von der Vertauschbarkeit gleicher Elemente abgesehen wird) nicht die einzig mögliche zu sein, wie weiter unten diskutiert werden soll. Wir fragen, wie diese Art von „Gewichten" die Gültigkeit des Nernstschen Theorems beeinflussen würde, wie insbesondere bei der Verdampfung fester Körper — für Gasreaktionen gilt dann ganz das gleiche — die von Nernst aufgestellten Gleichungen abgeändert werden müßten, und endlich, ob sich umgekehrt aus der experimentellen Prüfung Nernstscher Formeln ein Anhalt für das quantentheoretisch vorläufig noch so schwer zugängliche „Gewicht des untersten Quantenzustandes" gewinnen läßt.

Der Einfluß der Gewichtszahlen auf die chemischen Gleichgewichte bei Systemen mit vielen und wenigen Bestandteilen. (Eine größenordnungsmäßige Betrachtung).

Wir schicken eine größenordnungsmäßige Betrachtung voraus. Es werde ein System angenommen, das merklich durch einen Zustand von einheitlicher Energie definiert sein soll; bei festen Körpern denken wir also an einen Zustand in der Nähe des absoluten Nullpunktes. Die freie Energie dieses Systems hat dann den Wert:

$$F_0 = E_0 = KT \ln p_0. \qquad (1)$$

Dabei ist die Konstante in der Energie E_0 durch die Wahl irgendeines zweckmäßigen Nullzustandes der Energie bestimmt[1]), während das Gewicht p_0 dadurch eindeutig definiert ist, daß die einfachsten Systeme, die keiner inneren Bewegungen mehr fähig sind (z. B. das Elektron) das Gewicht 1 erhalten.

Wir denken uns nun zunächst unter den erwähnten durch einen bestimmten Energiezustand definierten Systemen ein solches mit einer außerordentlich großen Teilchenzahl, etwa einem festen Körper, der ν Mole einer verdampfbaren Substanz enthält. Dann ist bekanntlich die freie Energie dieser Substanz im Gaszustande von der Größenordnung νRT. Beide freien Energien müssen im Gleichgewicht gleich sein; ob das Gewicht p_0 des festen Körpers die Konzentration des Dampfes merklich beeinflußt, hängt also davon ab, ob

$$KT \ln p_0 \backsim \nu RT \qquad (2)$$

ist oder von niederer Größenordnung d. h. ein merklicher Einfluß auf das chemische Gleichgewicht — und dies gilt nicht nur für das Dampfgleichgewicht, sondern in jedem Falle — ist bloß dann zu erwarten, wenn

$$\ln p_0 \backsim \frac{\nu R}{K} = n \text{ ist},$$

wobei n die Zahl der betreffenden Moleküle im festen Körper bedeutet. Oder es muß sein:

$$p_0 \backsim e^n. \qquad (3)$$

Ist die Zahl der Teilchen n groß, so sieht man, daß ein Gewicht von der Größenordnung n, n^2 usw. überhaupt keinen nennenswerten Einfluß auf das Gleichgewicht ausübt; es ist also auch durch noch so genaue experimentelle Bestätigung des Nernstschen Theorems auf keine Weise festzustellen, ob das Gewicht der Quantenzustände des festen Körpers wirklich gleich 1 oder nur von niederer Größenordnung als e^n ist.

Dieselbe Betrachtung gilt, wenn der feste Körper nicht in normale Moleküle, sondern in seine kleinsten Bausteine (Elektrone, Atomkerne) verdampft wird.

Jetzt denken wir uns aber statt dessen ein System mit nur wenigen Teilchen, z. B. ein Molekül, im Dissoziationsgleichgewicht mit seinen Bestandteilen. Es ist dabei nicht, wie beim festen Körper nötig, daß wir uns auf den Zustand kleinster Energie beschränken, sondern die Betrachtung gilt für jede Energiestufe. Dann folgt, wenn man wieder ein einzelnes System im Gleichgewicht mit seinen Bestandteilen untersucht, genau wie oben Gleichung (2) als Bedingung dafür, daß ein Einfluß des Gewichtes eines Quantenzustandes auf das Gleichgewicht

1) Einstein (a. a. O.) zieht allerdings auch schon die „Zahl der Freiheitsgrade" in Betracht.

2) In Fällen, wo der Zustand kleinster Energie nicht durch die niedrigsten Quantenzahlen charakterisiert ist, wollen wir, mehr der Thermodynamik als der Quantentheorie folgend, den Zustand kleinster Energien als „untersten" Quantenzustand bezeichnen. (S. w. u.)

1) Vgl. dazu z. B. W. Schottky, Thermodynamik der seltenen Zustände im Dampfraum I. Ann. d. Phys. **62**, 132, 1920.

merklich wird und man sieht, daß bei $n = 2$ bereits ein Gewicht $p = 2$ einen nicht mehr zu vernachlässigenden Einfluß auf das Gleichgewicht ausüben wird.

Die exakte Abhängigkeit der chemischen Konstanten von den Quantengewichten.

Die exakten Beziehungen erhalten wir, wenn wir die Translationsbewegung des verdampfenden Bestandteiles mit in Rechnung setzen und die Gesamtheit aller möglichen Zustände betrachten, also das Gleichgewicht zwischen irgendwelchen Komponenten in der homogenen Gasphase untereinander und mit dem Bodenkörper untersuchen. Die freie Energie der ganzen Phase läßt sich dann, idealen Gaszustand vorausgesetzt, in Summanden F_k zerlegen, die nur von den einzelnen Komponenten abhängen und bei jeder Komponente läßt sich wieder eine Zerlegung in Summanden F_{km} vornehmen, die sich nur auf den Zustand der $m$ten Energiestufe des betrachteten Gebildes beziehen. (Wir nehmen mit Einstein[1]) an, daß nur eine Reihe ausgezeichneter Energiewerte möglich ist.)

Wir haben dann

$$F_{km} = \nu_{km} RT (\ln c_{km} - ({}^3/_2 \ln T + C_k)) + \\ + \nu_{km} f'_{km} \qquad (4)$$

Hierbei bedeutet ν_{km} die Molenzahl für den betreffenden Zustand, c_{km} die Konzentration in Molen/ccm, C_k eine bekannte chemische Konstante und f'_{km} die innere freie Energie pro Mol des betreffenden Bestandteiles. Da wir es bei der Berechnung der inneren freien Energie pro Mol, f'_{km} mit einer großen Zahl voneinander unabhängiger Teilchen zu tun haben, deren jedes eine Energiestufe auf verschiedene Weise soll realisieren können, so geht das Gewicht des Quantenzustandes der betr. Energiestufe in den Ausdruck für f' nicht in der durch Gleichung (1) dargestellten Form ein, sondern, wie man sich leicht überzeugen kann[2]), in der Form:

$$f'_{km} = e_{km} - RT \ln p_{km}, \qquad (5)$$

wobei e_{km} die innere Energie pro Mol bedeutet.

Um die Gleichgewichtsbedingungen aufzustellen, haben wir

$$f_{km} = \frac{\partial F_{km}}{\partial \nu_{km}}$$

zu bilden, wobei wir berücksichtigen müssen, daß c_{km} proportional ν_{km} ist[3]).

Wir erhalten dann

$$f_{km} = \\ RT \ln (c_{km} - ({}^3/_2 \ln T + \Gamma_k + \ln p_{km})) + e_{km}. \qquad (6)$$

Hierbei ist $\Gamma_k = C_k - 1$ mit der Nernstschen Konstanten i' identisch; es ist die Konstante, die in der einfachen Dampfdruckgleichung auftritt, wenn man mit natürlichen Logarithmen und Konzentration pro ccm rechnet. Wir können sie deshalb als „natürliche Konzentrationskonstante" bezeichnen. Sie hat den Wert:

$$\Gamma_k = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi \mu_k K}{h^2} - \ln N. \qquad (7)$$

μ_k bedeutet dabei die Masse eines Teilchens der betreffenden Gattung (die für die verschiedenen Zustände m identisch ist), K ist die Boltzmannsche Konstante, N die Zahl der Moleküle im Mol.

Bei der Diskussion von Gleichung (6) brauchen wir nun nicht die Gleichgewichts-Bedingungen für Dampf und feste Phase sowie innerhalb des Dampfes einzeln aufzustellen, sondern wir brauchen nur zu untersuchen, wie sich Gleichung (6) von der betreffenden für gewöhnlich als richtig angenommenen Gleichung unterscheidet.

Einatomige Gase, unterster Quantenzustand.

Wir diskutieren zunächst den Fall der einatomigen Gase. Bei diesen ist bei nicht allzu hohen Temperaturen nur der unterste Quantenzustand der inneren Anordnung möglich; in diesem Gebiet ist also f_{km} mit f_k, c_{km} mit c_k identisch usw. Die bisher als richtig angenommene Gleichung für f_k unterscheidet sich von Gleichung (6) durch das Fehlen des Gliedes $\ln p_k$, das sich auf den untersten Quantenzustand des einatomigen Gases bezieht.

Wir wollen nun sehen, was das für einen Einfluß auf die Dampfdruckgleichung hat. Greifen wir beim festen Körper wieder den untersten Quantenzustand heraus, d. h. untersuchen wir das Gleichgewicht in der Nähe des absoluten Nullpunktes, so haben wir für den festen Körper, falls wir auch hier das „dynamische Gewicht" nicht ohne weiteres $= 1$ setzen, Gleichung (1) für die freie Energie. Die Änderung der freien Energie bei der Zufügung von $d\nu_k$ Molen der betreffenden Atomart ist:

$$\frac{\partial F}{\partial \nu_k} = \frac{\partial E_0}{\partial \nu_k} - KT \frac{\partial \ln p_0}{\partial \nu_k} \qquad (8)$$

Gleichsetzung der Ausdrücke (7) und (8) führt nur dann zur bisher angenommenen Dampfdruckformel[1]) für einatomige Gase, wenn die

1) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 318 bis 393, 1916.

2) Denn das Gewichtsglied hat dann die Form:

$$KT \ln p_{km}^{n_{km}} = n_{km} KT \ln p_{km} = \nu_{km} RT \ln p_{km}.$$

(n_{km} Molekülzahl für den Zustand (k, m).)

3) Bei der Diskussion der betreffenden Gleichung in meiner Annalen-Arbeit (**62**, 152, 1920) war dies übersehen worden.

1) Vgl. z. B. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Gleichung (67), S. 101.

beiden Gewichtsglieder im festen und dampfförmigen Zustand gleich sind, d. h.

$$KT\frac{\partial \ln p_0}{\partial r_k} = RT \ln p_k \qquad (9)$$

oder, wenn wir jetzt wieder statt der Molenzahl r_k die Teilchenzahl $n_k = N r_k$ einführen und N gegen $\frac{R}{K}$ wegheben:

$$\frac{\partial \ln p_0}{\partial n_k} = \ln p_k . \qquad (9a)$$

Diese Gleichung ist aber dann erfüllt, wenn das Gewicht p_0, soweit die Abhängigkeit von den Teilchen n_k in Frage kommt, von der Form ist:

$$p_0 = p_k^{n_k} . \qquad (10)$$

d. h. wenn bei Hinzufügung jedes Teilchens das Gewicht p_0 auf das p_k-fache steigt. Das ist aber dann der Fall, wenn jedes Teilchen auch im festen Körper die durch das Gewicht p_k ausgedrückte Vielheit der möglichen Bewegungen unabhängig von seiner neuen Umgebung beibehält, wie ja auch in Formel (5) der Ausdruck für f'_{km} aus der Annahme der gegenseitigen Unabhängigkeit der Zustände der einzelnen Teilchen erschlossen worden ist.

Wenn sich also empirisch die Dampfdruck- (oder richtiger Dampfkonzentrations)-Formel mit der gewöhnlichen chemischen Konzentrationskonstante I' als richtig ergibt, so haben wir daraus zu schließen, daß entweder das Gewicht des untersten Quantenzustandes der betreffenden (hier als einatomig angenommenen) Molekeln im Dampf- und festen Zustande $= 1$ ist, oder daß wenigstens das Gewicht des untersten Quantenzustandes durch die Kondensation nicht geändert wird.

Glücklicherweise liegen nun an 2 chemisch ganz verschiedenartigen einatomigen Gasen so genaue Messungen und daraus sich ergebende Berechnungen der chemischen Konstanten vor, daß wir für diese beiden und damit wohl für die meisten einatomigen Substanzen die Entscheidung, ob mit der Kondensation ein Wechsel des Quantengewichts verbunden ist oder nicht, fällen können. Bei Quecksilber unterscheidet sich nach Nernst[1]) die aus den Beobachtungen ermittelte chemische Konstante von der unter denselben Voraussetzungen wie I'_k berechneten „Briggischen Druckkonstante[2])" C nur um $+ 0{,}01$ (unter Zugrundelegung der Sternschen Zahlenwerte um $+ 0{,}03$) mit einer angegebenen Genauigkeit von $\pm 0{,}03$.

Ähnlich ist es beim Argon; hier ist der Unterschied $+ 0{,}04$ (nach O. Stern $+ 0{,}06$) bei einer Genauigkeit von $\pm 0{,}06$. Innerhalb der Beobachtungsfehler stimmt also die chemische Konstante dieser beiden einatomigen Gase mit der ohne Berücksichtigung innerer Quantenzustände berechneten überein.

Um jedoch über die Genauigkeit dieser Aussage und den möglichen Einfluß einer Verschiedenheit der Quantengewichte im festen und gasförmigen Zustand ein Bild zu gewinnen, wollen wir noch die Größe der zu erwartenden Abweichung in der Nernstschen Konstante für den allgemeinen Fall berechnen, daß sowohl im Gaszustand wie im festen Zustande die Quantengewichte der einzelnen einatomigen Molekeln voneinander unabhängig, jedoch verschieden sind; im Gaszustand p_k, im festen Zustand p'_k, wobei wir noch weiter der Einfachheit halber annehmen, daß der feste Körper nur aus den Molekeln k bestehe. Es wird dann für den festen Zustand pro Mol:

$$KT \ln p_0 = KT \ln p_k^n = nKT \ln p'_k = RT \ln p'_k \qquad (11)$$

und der zu erwartende Unterschied in der chemischen Konstante ist bei Rechnung mit natürlichen Logarithmen einfach

$$\ln p_k - \ln p'_k ,$$

bei der Rechnung mit Briggischen Logarithmen (wie bei Nernst)

$$\log^{10} p_k - \log^{10} p'_k .$$

Nun wird die Mannigfaltigkeit pro Molekel im Gaszustand, wenn sie überhaupt vorhanden ist, sicher größer sein, als in dem durch Nachbarstörungen eingeschränkten festen Zustand; wir werden also

$$\ln p_k - \ln p'_k > 0$$

zu erwarten haben. Ist nun

$$p'_k = 1, \; p_k = 2,$$

so ist der zu erwartende Unterschied in Briggischen Logarithmen

$$\log 2 = 0{,}30.$$

Das ist nach den Meßresultaten und der angegebenen Genauigkeit also für einatomige Gase ganz ausgeschlossen, ebenso alle höheren Quantengewichte im Gase bei dem Quantengewicht 1 im festen Körper.

$p'_k = 2, p_k = 3$ würde ergeben

$$\log {}^3/_2 = 0{,}18,$$

für

$$p_k > 3$$

1) Grundlagen, Seite 151.

2) Nernst rechnet nicht mit natürlichen Logarithmen und Konzentrationen, sondern mit Briggischen Logarithmen und Atmosphärendrucken.

noch größere Werte, also auch das ist ausgeschlossen. Man findet, daß bei Argon erst die Zahlen

$$p'_k = 3, p_k = 4$$

und bei Quecksilber sogar erst (bei Zugrundelegen des Sternschen Wertes)

$$p'_k = 6\, p_k = 7$$

mit den Beobachtungen verträglich waren. Unter diesen Umständen wird man sicher geneigt sein, der ebenfalls mit den Beobachtungen verträglichen Annahme

$$p_k = p'_k$$

den Vorzug zu geben. Mit den Absolutwerten der Größen

$$p_k \text{ und } p'_k$$

bzw. der allgemeiner definierten Größe p_0 werden wir uns weiter unten beschäftigen.

Bemerkt sei noch, daß für den Fall, daß kein Temperaturgebiet zur Verfügung steht, in dem im Dampfzustand mit genügender Genauigkeit die höheren Quantenzustände vernachlässigt werden können, die obigen Betrachtungen ihre Gültigkeit behalten, falls nur statt dem Index k wieder der Doppelindex k_1, der sich auf den untersten Quantenzustand der Dampfmolekel bezieht, eingesetzt wird.

Die höheren Quantenzustände der einatomigen Dampfmolekeln.

Wenn man von den Voraussetzungen der Einsteinschen Quantentheorie ausgeht, so unterscheidet sich eine Atomart im höheren Quantenzustand von einer Atomart im untersten Quantenzustande ebenso, aber auch nicht mehr, als sich eine chemische Verbindung von einer isomeren Verbindung unterscheidet, d. h. nur durch ihre Energie. Dem Umstand, daß diese Art von Stoffen durch höhere Quantenzahlen als 1 charakterisiert ist, wird man wohl keine prinzipielle Bedeutung mehr beimessen, nachdem man sich gezwungen gesehen hat, anzunehmen, daß auch im untersten Quantenzustand für gewisse Teile des Atoms (L = Schale) die Quantenzahl 2 eine Rolle spielt.

Wir sind also ebenso berechtigt, nach der chemischen Konstante der Gase in einem höheren Quantenzustand m zu fragen, als nach ihrer chemischen Konstante für den untersten Quantenzustand, und wir können die Gleichgewichte auch ebenso wie oben in der Nähe des absoluten Nullpunktes untersuchen. Dann gelten die oben wiedergegebenen Betrachtungen ganz analog, und wir finden als Bedingung, daß auch für diese Systeme die chemische Konstante durch I'_k wiedergegeben wird, wieder die Gleichung (9b), jetzt in der Form:

$$\frac{\partial \ln p_0}{\partial n_k} = \ln p_{km}. \qquad (9b)$$

Ist nun p_{km} von p_{k1} verschieden, so kann offenbar Gleichung (9b) nicht gelten, falls Gleichung (9a) gilt[1]). Falls die höheren Quantenzustände einatomiger Gase als besondere chemische Individuen aufgefaßt werden, und falls für diese Zustände das Gewicht ein anderes ist wie für den untersten Quantenzustand — was wohl außer Frage steht —, so existierten also gewisse Arten von einatomigen Gasen, für die das Nernstsche Theorem nicht gilt, für die sich die chemische Konstante nicht nach Nernst-Tetrode-Stern durch I'_k (Gl. 7) ausdrückt.

Mehratomige Molekeln.

Indem wir bei den einatomigen Molekeln verschiedene Energiestufen eingeführt und die chemische Konstante dieser verschiedenen Energiestufen diskutiert haben, haben wir damit auch zugleich den allgemeinen Fall beliebig zusammengesetzter Molekeln prinzipiell erledigt. Der einzige praktische Unterschied besteht darin, daß bei mehratomigen Molekeln eine quasi-starre[2]) Rotation der verschiedenen Atome der Molekel um irgendeine Achse des Gebildes möglich ist, und daß den verschiedenen Quantenstufen einer Rotation viel kleinere Energieunterschiede entsprechen als den ersten Energiesprüngen bei einatomigen Gebilden. Das hat zur Folge, daß schon bei den gewöhnlichen Temperaturen, bis zu den tiefsten Temperaturen herab, bei denen man überhaupt noch den Dampfdruck messen kann, das mehratomige Verdampfungsprodukt ein Gemisch der verschiedensten Energiestufen darstellt, so daß man auf die „chemische Konstante" dieses Gemisches aus der Dampfdruckkurve keinen Rückschluß ziehen kann, wenn man nicht das Energie- und Gewichtsverhältnis aller höheren Quantenstufen zur untersten Stufe beherrscht. Der einzige zweiatomige Stoff, bei

1) Die linke Seite ist in beiden Fällen gleich, da die Gewichtsänderung des Quantenzustandes im festen Körper nur davon abhängt, was für materielle Teilchen entfernt sind, nicht in welchem Zustand sich diese materiellen Teilchen im Dampfraum befinden.

2) In einer vor kurzem erschienenen Notiz in dieser Zeitschr. (21, 238, 1920) habe ich Bedenken geäußert, ob ein durch Coulombsche Kräfte im kinetischen Gleichgewicht gehaltenes System, wie es nach unseren jetzigen Vorstellungen „die Materie" darstellt, bei der Rotation als starr angesehen werden kann. Da jedoch die Rotation gegenüber den Elektronenbewegungen, die den Abstand der Atomkerne regeln, als „unendlich langsame" Bewegung wird angesehen werden können, fällt offenbar diese Frage mit der allgemeineren zusammen, ob die kinetischen Gleichgewichtsmodelle, die wir für die Materie benutzen, die genügende Starrheit besitzen. Und das scheint ja wegen der sehr großen Energieunterschiede, die bei kleinen Verschiebungen auftreten, wohl der Fall zu sein.

dem in einem genügend großen Temperaturgebiet praktisch nur der unterste Quantenzustand in Frage kommt, ist das Wasserstoffmolekül. Beobachten wir für dieses in unseren Sinne chemisch eindeutige Gebilde eine chemische Konstante $= \Gamma_k$, so haben wir nach dem Vorhergehenden zu schließen, daß das „Gewicht" der unterstquantigen Wasserstoffmoleküle im Dampfzustand dasselbe ist wie im festen Körper. Nun ist sicher im festen Körper keine Rotation der Moleküle möglich; chemische Konstante $= \Gamma_k$ bedeutet also, daß dem untersten Rotationszustand der H_2-Dampfmoleküle[1] das Gewicht 1 zuzuschreiben ist. Findet man dagegen die chemische Konstante größer als Γ_k, so gelten die bereits oben für einatomige Molekeln aufgestellten Beziehungen: einer — in Briggischen Logarithmen — um 0,30 größeren chemischen Konstante entspricht die Gewichtszahl 2 für den untersten Quantenzustand usw. Nun ist es nicht uninteressant, daß die von Kohner und Winternitz[1]) berechnete chemische Konstante der unterstquantigen Wasserstoffmoleküle eine Abweichung von dem Normalwert zeigt, die fast ebensogut das Gewicht 2 als das Gewicht 1 für den untersten Quantenzustand zuläßt. Die Abweichung ist nämlich $0{,}10 \pm 0{,}15$. Einem Gewicht 3 würde jedoch eine Abweichung von $+ 0{,}47$ entsprechen; das ist offenbar durch die Messungen ausgeschlossen. Damit scheint mir zur Quantentheorie des Wasserstoffmoleküls eine neue empirische Ergänzung gegeben. F. Reiche, der die Gewichte der verschiedenen Quantenzustände aus der Kurve der spezifischen Wärme zu erschließen versucht[2]), kommt zu dem Schluß, daß der nullquantige rotationslose Zustand aller Wahrscheinlichkeit nach nicht existiert. Für die höheren Stufen (von 1 an) werden die Gewichtszahlen n, $n + 1$, $2n$ und $2n + 1$ diskutiert. Die Zahl $2n + 1$, die für den untersten Quantenzustand das Gewicht 3 ergeben würde, gibt den Verlauf der spezifischen Wärme ziemlich ungenügend wieder; wenn man nunmehr weiß, daß auch der experimentelle Wert der chemischen Konstanten dieses Gewicht ausschließt, so ist damit diese Annahme wohl endgültig erledigt. Dagegen sind leider bis jetzt die chemischen Daten noch nicht genau genug, um zwischen dem Gewicht n (= 1 für den untersten Quantenzustand) und $n + 1$ oder $2n$ (= 2 für den untersten Quantenzustand) entscheiden zu können; und diese Entscheidung wäre um so wichtiger, als für die Kurven der spezifischen Wärmen die Gewichte n und $2n$ gleichwertig sind, so daß von dieser Seite aus kein Aufschluß darüber zu erwarten ist. Es handelt sich dabei bekanntlich um die Frage, ob verschiedene Umlaufsinne der Rotation um eine (hypothetische) Vorzugsrichtung doppelt oder nicht doppelt zu zählen sind, bzw. ob eine Drehung der Rotationsrichtung um 180° in gewissem Sinne einen neuen Quantenzustand bedeutet. Eine nur ein wenig genauere Bestimmung der in Betracht kommenden Daten würde hier die Entscheidung bringen.

Vielleicht ist noch der Hinweis nicht überflüssig, daß die von uns eingeführte chemische Konstante für den untersten Quantenzustand eines rotationsfähigen Moleküls in keiner Beziehung steht zu der von verschiedenen Seiten berechneten[1]) chemischen Konstante zwei- und mehratomiger Moleküle im Gebiet höherer Temperaturen. Bei der Bestimmung dieser Konstanten rechnet man mit einer praktisch stetigen Ausfüllung des Phasenraumes durch die möglichen Zustände des Moleküls, und Gewichtsfragen spielen dabei keine Rolle.

Spekulationen über das Gewicht der Quantenzustände. Der feste Körper beim absoluten Nullpunkt.

Indem wir bei der Diskussion der Resultate des vorangehenden Abschnittes annahmen, daß das Quantengewicht der Rotation eines mehratomigen Moleküls im festen Zustand verschwindet, haben wir bereits ein spekulatives Moment in unsere im übrigen nur mit allgemeinsten Aussagen rechnende Betrachtung gebracht. Diese Art von Spekulationen möchten wir hier noch erweitern und glaubhaft zu machen suchen, daß für den festen Körper das dynamische Gewicht mindestens des untersten Quantenzustandes entsprechend der Nernstschen Annahme, gleich 1 ist.

Wir stützen uns dabei auf das, was bisher über die Quantelung von mehr oder minder einfachen Systemen bekannt ist; das, so wenig es ist, doch zur Beantwortung der Frage auszureichen scheint. Freilich sind wir uns der Skizzenhaftigkeit und Unvollkommenheit der folgenden Gedankengänge durchaus bewußt.

Die Quantentheorie der bedingt periodischen Bewegungen unterscheidet bekanntlich „entartete" und nicht entartete Systeme. Bei den entarteten Systemen hängt die Energie nur von gewissen linearen Kombinationen der einzelnen Phasenvolumina und damit der Quantenzahlen ab[2]), so daß mit verschiedenen Kombinationen von Quantenzahlen derselbe Energiewert realisierbar ist. Bei den nicht entarteten Systemen entspricht dagegen „im allgemeinen" jeder anderen Kom-

1) Nernst, a. a. O.
2) Ann. d. Phys. **58**, 657—694. 1919.

1) Z. B. von Tetrode, Akad. Amsterdam, 27. II. 1915.
2) Vgl. z. B. P. S. Epstein, Berl. Ber. 1918, S. 444.

bination von Quantenzahlen ein anderer Energiewert. Bei den nicht entarteten Problemen kann also einem bestimmten Energiewert nur dann eine Vielheit möglicher Fälle, ein von 1 verschiedenes Gewicht zuzuschreiben sein, wenn entweder einer eindeutig bestimmten Kombination von Quantenzahlen schon an sich ein von 1 verschiedenes Gewicht zuzuschreiben ist, oder wenn die Energieabhängigkeit eine solche ist, daß sich in gewissen Fällen die Energiewerte verschiedener Quantenzustände praktisch decken.

Die Behauptung, die die erste Möglichkeit (von 1 verschiedenes Gewicht bei eindeutig definierten Quantenzuständen) ausschließt, ist zwar vorläufig noch mehr Glaubenssache als feststehendes Theorem. Wenn man jedoch berücksichtigt, daß bei den nicht entarteten Problemen jedem eindeutig definierten Quantenzustand ein gleich großes Phasenvolumen zuzuordnen ist[1]), und wenn man weiter berücksichtigt, daß im Grenzfall langsamer Bewegungen die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (der hier unser „Gewicht" entspricht) der Größe des betrachteten Phasenvolums proportional ist, so wird man sich nicht gut der Hypothese entziehen können, daß auch für die endlich voneinander verschiedenen Quantenzustände ihre Wahrscheinlichkeit durch die in allen Fällen gleiche Größe des elementaren Phasenraumes gegeben, d. h. daß das Gewicht aller Zustände gleich, und bei passender Definition = 1 ist.

Es bleibt also jetzt nur noch die zweite Frage zu prüfen, ob bei nicht entarteten Problemen die Energie verschiedener Quantenzustände „praktisch" dieselbe sein kann. Diese Frage ist nicht ganz obenhin zu beantworten, denn es scheint, als ob selbst dann, wenn man bei Konstanthaltung sämtlicher übrigen Quantenzahlen nur die einer einzigen Teilbewegung wachsen läßt, nicht notwendig damit immer eine Zunahme der Energie verbunden wäre. (Zweiquantiger Zustand der L-Schale als Zustand kleinster Energie!) Es ist also immerhin eine genauere Analyse der Quantenbedingungen des zu untersuchenden Systems und der Energievariation bei Veränderung irgendwelcher Quantenzahlen notwendig, und zwar ist hierbei zu untersuchen, ob und in welchen Fällen die Energieunterschiede zweier Quantenzustände so klein sind, daß sie bei der thermodynamischen Beobachtung nicht zu unterscheiden sind, denn das sieht man ohne weiteres: Unendlich benachbarte Energiewerte unterscheiden sich thermodynamisch in keiner Weise von genau identischen Werten.

Fassen wir nun insbesondere den untersten Quantenzustand in einem festen Körper ins Auge. Wenn wir nachweisen, daß irgendeiner Variation der Quantenzahl nicht nur überhaupt Energieunterschiede, sondern auch thermodynamisch endliche Energieunterschiede entsprechen (die genauere Definition hiervon folgt sogleich), so haben wir offenbar zugleich bewiesen, daß wir es nicht nur nicht mit entarteten, sondern auch nicht mit solchen Systemen zu tun haben, die sich thermodynamisch wie entartete verhalten.

Von einer Nullpunktsbewegung der Atomkerne im Gitter sehen wir ab. Dann handelt es sich also darum, ob den Elektronenbewegungen um die Atomkerne genau oder wenigstens für die thermodynamische Betrachtung ein von 1 verschiedenes Gewicht zuzuschreiben ist. Nun können wir offenbar die die Bewegung bestimmenden Quantenzahlen einteilen in „Dimensionierungsquanten" und „Bahneigungsquanten" und endlich ist vielleicht noch verschiedener Umlaufsinn zu berücksichtigen.

Durch Änderung der Dimensionierungsquanten wird die Form einer Bahn verändert, z. B. wird aus einem Kreis eine Ellipse usw. Nun ist für das Atominnere der Einfluß einer solchen Änderung der Dimensionierungsquanten schon verhältnismäßig gut bekannt; man weiß, daß z. B. für die L-Schale bereits die relativistische Korrektion bei Übergang von den (nahezu) auf einer Kugel verlaufenden Bahnen zu dem „Ellipsenverein" (bzw. seinem räumlichen Analogon) Energieunterschiede bedingt, die vielen Tausenden von Graden entsprechen. Das heißt: Wenn man durch die Gleichung

$$h\nu = k\Theta, \quad \Theta = \frac{h}{k}\cdot\nu$$

die „charakteristische Temperatur" Θ für irgendeinen Energieunterschied einführt, der einer Wellenlänge ν oder einer Wellenlängendifferenz $\Delta\nu$ entspricht, so ist diese Größe Θ für die durch verschiedene Einzelquanten bei gleicher Quantensumme bedingte relativistische Energiedifferenz in der L-Schale von der Größenordnung vieler Tausender von Graden. Es ist nämlich die diesem Energieunterschied entsprechende Schwingungsdifferenz der K_α- und $K_{\alpha'}$- oder L_α- und L_β-Linie nach Sommerfeld von der Größenordnung:

$$\Delta\nu \sim Z^4 \cdot \Delta\nu,$$

wobei Z die Kernladung, $\Delta\nu$ die der Feinstruktur der Balmerserie entsprechende Schwingungsdifferenz ist. Diese hat den Wert[1])

1) In dem Sinne, daß, wenn man dieses von der Zahl der Freiheitsgrade abhängige Elementarvolumen mit der Anzahl der eindeutigen Quantenzustände multipliziert, sich gerade eine vollständige Ausfüllung des Phasenraumes ergibt.

1) Es ist dies der theoretische und der indirekt aus dem *He*-Spektrum erschlossene Wert. Die bisher ziemlich ungenauen direkten Messungen am *H*-Atom ergeben bekanntlich im Mittel eine kleinere Zahl.

$$\Delta\nu_{II} = 1{,}1 \cdot 10^{10}\ \mathrm{sec}^{-1}$$

und es entspricht ihr die charakteristische Temperatur

$$\Theta_{II} = \frac{h}{K}\Delta\nu_{II} = 4{,}86 \cdot 10^{-11} \cdot \Delta\nu_{II} = 0{,}53^{0}.$$

Die der relativistischen Energiedifferenz eines zweiquantigen Systems entsprechende charakteristische Temperatur Θ_R ist also von der Größenordnung:

$$\Theta_R = Z^4 \cdot \Theta_{II} = Z^4 \cdot 0{,}5^{0}.$$

Für $Z > 10$ liegt mithin die charakteristische Temperatur dieser Umsetzung bereits außerhalb des Erreichbaren.

Für kleine Kernladungs- bzw. effektive Kernladungszahlen wird im Atom die relativistische Korrektion übertroffen durch die Störungen durch Nachbarringe oder Nachbarschalen, die mit den Dimensionsänderungen der mehrquantigen Bahn bei irgendeiner Vertauschung von Quantenzahlen verknüpft sind. Hier kann zur größenordnungsmäßigen Bestimmung der in Frage kommenden Energiedifferenzen die Rechnung von A. Landé über das Heliumatom[1]) benutzt werden. Es ergibt sich daraus, daß die Energiedifferenzen, die durch Wechsel der Dimensionierungsquanten bei gleichen Winkelquanten und bei gleicher Energie der ungestörten, nicht relativistischen Bahn hervorgerufen werden, bei der Quantenzahl 2 etwa $^1/_{10}$ der Totalenergie betragen. Es handelt sich hierbei also auch um charakteristische Temperaturen von etwa 10000 Grad.

Aus der gleichen Arbeit können wir auch die Energiedifferenzen entnehmen, die verschiedenen Bahnneigungsquanten entsprechen. Diese Frage interessiert uns besonders, weil eine Verschiedenheit der Neigungsquanten bereits beim untersten Quantenzustand möglich ist; genauer: weil bei ungestörtem Umlauf von Elektronen in gegeneinander geneigten Bahnen und in ihren untersten Quantenzuständen verschiedene Neigungen der Bahnebenen gegeneinander möglich sind, denen dieselbe Gesamtenergie entspricht. Durch die gegenseitigen Störungen werden jedoch diese verschiedenen Zustände gleicher Energie weit auseinander gerückt; und wenn auch die von Landé angestellte Rechnung für die Quantenzahl 1 noch so ungenau ist, so lehrt doch ein Blick auf die Tabelle S. 120, daß die Energiedifferenzen auch hier von der Größenordnung der Totalenergie sind.

Endlich ist noch der Fall zu betrachten, daß irgendein umlaufendes Elektron oder eine Gruppe von solchen, seine Bewegungsrichtung umkehrt, während andere Elektronen sie beibehalten. Bei ungestörten Bahnen würde das auch Zuständen gleicher Energie entsprechen. Bei den komplanaren Bahnen der 2 Heliumelektronen bedingt das jedoch (Landé, Schlußbemerkung) noch größere Energiedifferenzen als die Änderung der Dimensionsquanten oder Bahnneigungsquanten.

Wir finden also: Jede vom Zustand tiefster Energie ausgehende Quantenänderung innerhalb des Atoms entspricht einer charakteristischen Temperatur, die nicht nur größer ist als die eben noch meßbaren Temperaturintervalle, sondern in der Regel größer als alle erreichbaren Temperaturen überhaupt. Wenn sich also eine solche Vielfachheit von Quantenbahnen innerhalb des Atoms thermodynamisch geltend machen kann, so muß sie das zuerst in einem Einfluß auf die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen tun, und es wäre allerdings keine undankbare Aufgabe, nach solchen Effekten zu suchen.

Als allgemeine Tatsache steht jedoch fest, daß Energieumsetzungen innerhalb der Atome bei gewöhnlichen Temperaturen nicht auftreten. Für eine große Reihe von Fällen haben wir nachgewiesen, daß dies nicht von einem zu kleinen, sondern von einem zu großen Wert der charakteristischen Temperatur herrührt; und dieses Resultat werden wir jetzt unbedenklich auch auf diejenigen Störungen ausdehnen können, die nicht von der gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen desselben Atoms, sondern von der Wechselwirkung der verschiedenen Atome im festen Körper aufeinander herrühren. Denn, da diese Kräfte wie wir wissen, größenordnungsmäßig dieselben sind wie innerhalb des Atoms, werden Fälle „zu kleiner" Θ nicht auftreten können, ohne daß auch irgend einmal „gut meßbare" Θ vorkommen. Das Nichtauftreten von Freiheitsgraden des Atominnern in der spezifischen Wärme fester Körper bei gewöhnlichen Temperaturen ist also der experimentelle Beweis dafür, daß auch hier die charakteristischen Temperaturen „zu groß" sind.

Im untersten Quantenzustand sind also nicht nur die gegenseitigen Neigungen, Dimensionierungen und Umlaufsinne der Bahnen innerhalb des Atoms eindeutig, sondern auch die Bahnneigungen und Umlaufsinne in bezug auf die Lage und die Bahnen der Nachbaratome.

Damit ist wohl der Nachweis erbracht, daß wir es beim untersten Quantenzustand eines festen Körpers nicht nur mit keinem entarteten, sondern auch nicht mit einem quasientarteten (d. h. durch sehr kleine erste Energiedifferenzen charakterisierten) System zu tun haben. Wir können deshalb bei geeigneter Definition der

1) Diese Zeitschr. **21**, 114—122, 1920. Wir nehmen an, daß die Kritik Herrn Bohrs an den Landéschen Rechnungen nicht das Größenordnungsmäßige seiner Resultate trifft.

Gewichtszahlen dem festen Körper im untersten Quantenzustand das Gewicht 1 beilegen[1]).

Fortsetzung. Quantengewicht von Gasmolekeln.

Soweit die Veränderung von Dimensionierungsquanten in Frage kommt, gilt für freie Gasmolekeln dasselbe, was im Vorhergehenden über die Quantelung des Atominnern gesagt ist. Fälle von Quasientartung im thermodynamischen Sinne können bloß vorkommen, wenn die Störungen durch Nachbarbahnen verschwinden und die relativistische Energiedifferenz genügend klein wird. Solche Ausnahmefälle sind: Das Wasserstoffatom, bei dem der Energieunterschied der beiden zweiquantigen Bahnen einer charakteristischen Temperatur von nur $0{,}53^0$ entspricht, das *He*-Ion, bei dem derselbe Unterschied $2^4 \cdot 0{,}53 = 4{,}2^0$ beträgt usw. Hierbei handelt es sich jedoch durchweg um Systeme, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich im Dampfraum vorhanden sind, und bei diesen Systemen auch erst um die höheren Quantenzustände.

Auch verschiedene gegenseitige Neigungen und Umlaufsinne von Bahnen innerhalb von Molekeln sind unter den im vorigen Abschnitt behandelten Fällen bereits diskutiert; sie führen, wie wir sahen, zu sehr hohen charakteristischen Temperaturen.

Dagegen kommen wir zu Entartungsproblemen, wenn wir die Orientierung und den Umlaufsinn einer ganzen Molekel im Raum verändert denken, ohne die relativen Bewegungen innerhalb des Systems zu ändern. Betrachten wir zuerst die Bahnneigungen gegen eine ideale Vorzugsrichtung, so ist bekannt, daß bei der Keplerbahn zu der azimutalen Quantensumme 1 eine mögliche Neigung (nach Bohr; Sommerfeld vermutete anfangs 2), zu der Quantensumme 2 zwei mögliche Neigungen existieren usw. Da nun die Energie durch die Quantensumme (bei gegebener radialer Quantenzahl) vollständig bestimmt ist, erhalten wir hier in der Tat verschiedene Fälle von vollständig gleicher Energie; dem zweiquantigen Wasserstoffatom ist also für jeden von den beiden um $\Theta = 0{,}53^0$ verschiedenen Zuständen noch das Gewicht 2 zuzuschreiben usw. Wir haben also hier Systeme mit der charakteristischen Temperatur $\Theta = 0$ vor uns, die, wenn man nicht die Quantenzahl 1 als charakteristisch für das Nernstsche Theorem ansieht, offenbar eine Durchbrechung desselben bedeuten würden.

Daß für mehratomige Molekeln in höheren Quantenzuständen ebenfalls von 1 verschiedene Gewichtszahlen auftreten müssen, die auf der Quantelung der Bahnneigung des rotierenden Gesamtsystems gegen eine (ideale) Vorzugsrichtung beruhen, ist schon früher erwähnt worden. Wir bemerkten dort auch, daß bei Ausschließung des rotationslosen Zustandes für den untersten Quantenzustand sowohl theoretisch wie experimentell die Gewichtszahlen 1 und 2 möglich seien und weiter, daß es sich hierbei vom quantentheoretischen Standpunkt um die Frage nach der „Quantelung des Umlaufsinnes" handele.

In derselben Frage nach der Quantelung des Umlaufsinnes scheint uns nun auch bei einatomigen Molekeln die thermodynamische Erfahrung Aufschluß bieten zu können. Theoretisch ist die Frage deshalb nicht so klar wie bei der Quantelung anderer Variabeln, weil es sich bei der Quantelung von Winkelkoordinaten in der Phasenebene der betreffenden separierten Koordinaten und Impulse nicht um eine geschlossene von dem Systeme durchlaufene Linie handelt, sondern um ein Rechteck, das nur längs der Koordinatenachse durch Bahnstücke begrenzt ist. Nun haben wir jedoch bei der Untersuchung des festen Körpers im untersten Quantenzustand festgestellt, daß, wenn überhaupt in einem Atom ein verschiedener Umlaufsinn (jetzt sämtlicher Teile eines Atoms gegenüber den entsprechenden Bewegungen in den Nachbaratomen) möglich ist, diesen beiden Bewegungen endlich verschiedene Energiewerte zukommen müssen; für den untersten Quantenzustand ist also hier das Umlaufsgewicht jedenfalls gleich 1[1]). Eine gleiche Betrachtung gilt jedoch nicht für den Gaszustand; hier kann die gleichzeitige Umkehr des Umlaufsinnes im ganzen System störungsfrei erfolgen, und es wäre von vornherein die Gewichtszahl 2 nicht ausgeschlossen. Daraus, daß für die einatomigen Molekeln (*Hg* und *Ar*) die chemische Konstante experimentell gleich *1* festgestellt ist (siehe oben), folgt jedoch, daß bei Elektronenumläufen einer möglichen Verschiedenheit des Umlaufsinnes nicht ein doppeltes Gewicht des betreffenden Quantenzustandes zuzuschreiben ist.

Die Allgemeinheit dieses Resultates erfährt

1) Die Gewichtszahl 2, die z. B. durch das Auftreten spiegelbildlicher Isomeren bedingt wäre, wird durch unsere Betrachtung nicht ausgeschlossen. (Vgl. O. Stern, a. a. O. § 387.) Doch bedingt eine derartige auf den festen Körper als Ganzes sich erstreckende Mannigfaltigkeit nach unsern früheren Untersuchungen keine thermodynamisch meßbare Wirkung.

1) Wieder käme hier unter Umständen das Quantengewicht 2 für den festen Körper als Ganzes in Betracht, da offenbar eine gleichzeitige Umkehr aller Umlaufsrichtungen im ganzen festen Körper die Energie konstant lassen muß. Diese Mannigfaltigkeit kommt jedoch thermodynamisch nicht in Frage.

allerdings vorläufig noch eine starke Einschränkung. Sowohl *Ar* wie *Hg* sind, wie wir wissen, Atome mit einer geraden Zahl von Elektronen außerhalb des Kernes, und es wäre denkbar, wenn auch, besonders beim *Hg*-Atom, nicht gerade wahrscheinlich, daß hier im untersten Quantenzustand die Bewegungen derart sind, daß schon von vornherein entgegengesetzte Bewegungen paarweise einander zugeordnet sind. Eine Umkehr aller Umlaufsrichtungen würde dann zu demselben Resultat führen, wie eine Vertauschung gleichartiger Elektronen und diese Mannigfaltigkeit hatten wir ja definitionsgemäß aus der Gewichtsbestimmung ausgeschlossen. Unter diesem Gesichtspunkte wäre die Bestimmung der chemischen Konstante eines einwertigen Atoms, etwa des *Na*-Dampfes, besonders erwünscht.

Wir möchten noch darauf hinweisen, daß bei den ganzen vorangehenden Spekulationen gewisse für die Statistik wichtige Fragen, wie die der „Erreichbarkeit" eines gewissen Quantenzustandes von einem anderen Zustande aus (Bohr), sowie die Stabilitätsfragen für die betrachteten Bahnen nicht berücksichtigt sind. Beides könnte im Sinne einer Verkleinerung von Quantengewichten wirken. Endlich ist noch die Voraussetzung bedingt periodischer Bewegungen hervorzuheben, die vielleicht nicht immer erfüllt ist.

Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. Gibbssches Paradoxon.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die vorangehenden Betrachtungen, soweit sie sich auf das Quantengewicht des untersten Energiezustandes (bei festen Körpern und Gasmolekeln) beziehen, eher eine Bestätigung als eine Widerlegung des Nernstschen Theorems gebracht haben, wenn auch die endgültige Entscheidung noch aussteht. Nun könnte die Frage nach dem Gewicht des untersten Quantenzustandes von Gasmolekeln und besonders von einatomigen Gasen vielleicht als eine müßige erscheinen, wenn man von vornherein von dem durch soviele Ergebnisse anscheinend schon voll bestätigten Nernstschen Theorem ausgeht, das ja nach dem eingangs aufgestellten Satz das Quantengewicht 1 für den untersten Quantenzustand bedingen würde. Wenn wir im Laufe unserer Untersuchung nicht in dieser Weise vorgegangen sind, sondern vielmehr die Tragweite des Nernstschen Theorems durch kombinierte Anwendung von quantentheoretischen und experimentellen Resultaten zu prüfen versucht haben, so sind wir dazu vom Standpunkt einer möglichst vorurteilslosen Forschung natürlich auf alle Fälle berechtigt; doch sollen zur besonderen Erklärung dieses Vorgehens noch zwei Gesichtspunkte hervorgehoben werden.

Der eine betrifft das Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes. (Nernst a. a. O. S. 72—76). Es soll hierzu nur kurz bemerkt werden, daß wir zwar diese Betrachtungen, soweit sie sich auf adiabatische Änderung von Arbeits-Koordinaten beziehen, für sehr einleuchtend halten und das sich daraus ergebende Resultat mit der Adiabatenhypothese der Quantentheorie identifizieren[1]); für chemische Umsetzungen halten wir jedoch den betreffenden Schluß nicht für bindend, indem wir es für möglich halten, daß beim absoluten Nullpunkt eine chemische Reaktion nicht ohne Zuhilfenahme unendlicher Volumina auf reversibelm Wege durchgeführt werden kann. Eine nähere Diskussion dieses Gesichtspunktes, der noch gewisse weitere Perspektiven zu eröffnen scheint, würde jedoch den Rahmen dieser Darstellung überschreiten.

Der andere Umstand, den wir zum Schluß noch einmal hervorheben möchten, ist der, daß bei dem höheren Quantenzustand sowohl von mehratomigen wie von einatomigen Gasmolekeln das Quantengewicht ohne jede Frage größer als 1, mithin die chemische Konstante dieser Substanzen nicht $= \Gamma_k$ ist. Thermodynamisch hat das zur Folge, daß einer Gasmolekel mit dem Quantengewicht p_{kin} bei gegebenem Energieunterschied gegenüber einer festen Phase ein p_{kin} mal größerer Dampfdruck entspricht, als einer Molekel mit dem Quantengewicht 1 bei gleichem Energieunterschied gegenüber der festen Phase. Ebenso bei Gasreaktionen. Die Zwillings-Quantenzustände derselben Energiestufen verhalten sich also in bezug auf freie Energie und chemisches Gleichgewicht genau so wie chemisch verschiedene Gasarten, bei denen sich ja auch die Partialdrucke (immer den idealen Gaszustand vorausgesetzt) ungestört addieren. Das führt uns zum Schluß auf eine merkwürdige Erweiterung des Gibbsschen Paradoxons.

Bis vor wenigen Jahren glaubte man bekanntlich die ungestörte Superposition der freien Energie in einem Gasgemisch auf Komponenten von „chemisch" verschiedener Beschaffenheit beschränkt. Als Paradoxon erschien dabei die völlige Beibehaltung dieser ungestörten Superposition der freien Energie bei chemisch fast identischen Gasen. Durch die Einsteinsche Auffassung der verschiedenen Quantenzustände desselben Gebildes als „chemisch verschiedene"

1) Vgl. auch A. Smekal, Adiabatenhypothese und Boltzmannsches Prinzip. Diese Zeitschr. 19. 137—142. 1918.

Substanzen haben wir inzwischen Gasarten kennen gelernt, die sich im alten Sinn chemisch nicht unterscheiden und die trotzdem bezüglich der freien Energie bei Mischung das Verhalten chemisch verschiedener Gase zeigen. Damit war das Paradoxon noch einen Schritt weiter geführt; immer noch konnte man jedoch die verschiedenen Energiestufen als Charakteristikum für einen „chemischen" Unterschied ansehen, wie man ja auch chemische Verbindungen von gleicher Zusammensetzung, jedoch verschiedener Energie kennt. Wenn jedoch nun, wie wir sahen, auch innerhalb derselben Energiestufen noch Zwillingszustände vorhanden sind, die sich in bezug auf Partialdrucke und chemische Gleichgewichte wie chemisch verschiedene Substanzen verhalten, so scheint das Paradoxon zu einem ganz rettungslosen geworden zu sein, und es wird offenbar notwendig, die Begriffe „physikalisch" und „chemisch" hier aus dem Spiel zu lassen und sich nach einem neuen Kennzeichen umzusehen, welches diese ungestörte Superposition entweder herbeiführt oder vernichtet. Und eine solche scheint uns nun die statistische Betrachtung einfach in der Identität oder Verschiedenheit des Phasenraumbereiches zu liefern, in dem sich die inneren Bewegungen in einer Molekel der betrachteten Art befinden. Die Frage nach der Größe und Gestalt dieses elementaren Phasenraumbereichs hat die Quantentheorie zu beantworten; die endlichen und untereinander gleichen Elementarbereiche, mit denen sie operiert, erklären in Wahrheit die in dem Gibbsschen Paradoxon auftretende Diskontinuität. Und dabei ist es nicht einmal nötig, daß die oben als Zwillingszustände bezeichneten Zustände gleicher Energie wirklich diskreten Bereichen des Phasenraumes angehören; denn auch die Einstein-Bohrsche Quantenhypothese kennt kontinuierliche Übergänge zwischen verschiedenen Quantenzuständen, und zwar gerade bei entarteten Systemen, wie sie in bezug auf gewisse Freiheitsgrade die mehrquantigen Gasmolekeln darstellen. Ausschlaggebend ist vielmehr einzig und allein die quantenmäßig veränderliche Größe des elementaren Phasengebietes, das der betreffenden Bewegung zuzuordnen ist.

Eine Stütze dieser Auffassung scheint auch eine Betrachtungsweise zu bieten, die in weiterer Verfolgung der von Einstein begonnenen „chemischen" Unterteilung von früher nur als „physikalisch" verschiedenartig betrachteten Zuständen die rein gaskinetisch in verschiedene Geschwindigkeitsintervallen befindlichen Gasmolekeln als verschiedenartige Stoffe behandelt. Das auf diese Stoffe angewandte Gibbssche Paradoxon löst sich in der Tat in eine Stetigkeitsbetrachtung auf, und man erkennt so auf indirektem Wege von neuem seinen Zusammenhang mit der Quantenhypothese.

Zusammenfassung.

Es wird der Einfluß eines von 1 verschiedenen „dynamischen Quantengewichtes" der festen Körper und Gasmolekeln auf die chemische Konstante in Dampfdruck- und Reaktionsgleichgewichten untersucht. Für den untersten Quantenzustand scheint sich aus gewissen theoretischen und experimentellen Daten das Gewicht 1 und damit eine Bestätigung des Nernstschen Theorems zu ergeben; doch fehlen zur Klärung dieser Frage, die nunmehr mit der Frage nach der „Quantelung des Umlaufsinnes" zusammenfällt, noch gewisse entscheidende Resultate. Auf die höheren Quantenzustände von Gasmolekeln (ein- und mehratomigen) läßt sich das Nernstsche Theorem nicht ausdehnen, da hier sicher von 1 verschiedene dynamische Quantengewichte auftreten; eine Betrachtung dieser Fälle unter dem Gesichtspunkt des Gibbsschen Mischungsparadoxons zeigt zugleich, daß dieses Paradoxon seine Wurzel in der aus der Quantentheorie bekannten Zellenstruktur des Phasenraums hat.

(Eingegangen 22. Oktober 1920.)

Kritisches zur Messung der Horizontalintensität.

Von E. Mauz.

In dieser Zeitschrift 18, 402, 1917 veröffentlichte Dieterici eine elektrische Methode zur Messung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus. Auf Anregung von Herrn Prof. Paschen untersuchte ich die Bedingungen für die Genauigkeit dieser Methode und führte Messungen mittels eines nach den Angaben von Herrn Paschen gebauten Magnetometers durch.

1. Die Methode.

Es wird vom Gaußschen Verfahren zur Bestimmung der Horizontalintensität nur der Schwingungsversuch benutzt. Durch Hinzufügen eines elektromagnetisch erzeugten Hilfsfeldes zum Erdfeld erhält man eine Doppelmessung, aus welcher sich das unbekannte Verhältnis von Trägheitsmoment zu magnetischem Moment des Schwingungsmagnets eliminieren läßt.

Schwingt ein Magnet vom magnetischen Moment M und dem Trägheitsmoment I in einem homogenen magnetischen Felde von der Feldstärke H, so beträgt seine ganze Schwingungsdauer

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{M \cdot H}} \qquad (1)$$

Wird die Feldstärke H um die Stärke H' eines homogenen, parallelen Zusatzfeldes vermehrt (Zuschaltung, Index 2) oder vermindert (Gegenschaltung, Index 1), so ergibt sich

$$\frac{T_1^2}{T_2^2} = \frac{H + H'}{H - H'} \qquad (2)$$

woraus

$$H = H' \frac{T_1^2 + T_2^2}{T_1^2 - T_2^2} \qquad (3)$$

wird. Dies ist die dem Meßverfahren zugrunde liegende Formel. Dabei bedeutet H die Horizontalintensität des Erdmagnetismus, H' ein bekanntes, ihr paralleles homogenes Hilfsfeld.

Die Formel (3) ergibt den Wert von H mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 Proz. Um größere Genauigkeit zu erreichen, ist dieselbe in doppelter Hinsicht zu erweitern:

Erstens kommt zu der Direktionskraft des Feldes $M \cdot H$ in Formel (1) noch die Direktionskraft ϑ der Aufhängung hinzu; dabei bezeichne

$$\Theta = \frac{\vartheta}{M \cdot H} \qquad (4)$$

das sogenannte Torsionsverhältnis.

Sodann ist das magnetische Moment M des Schwingungsmagnets infolge Induktion der verschiedenen Felder H, $(H + H')$ und $(H - H')$ nicht konstant. Bezeichnet m das zu dem permanenten magnetischen Moment M in einem schwachen Felde H hinzutretende induzierte Moment, so läßt sich ansetzen

$$m = pH. \qquad (5)$$

Es bezeichne ferner

$$A = \frac{m}{M} = \frac{pH}{M} \qquad (6)$$

den sog. Koeffizienten der magnetischen Induktion.

Man erhält nunmehr an Stelle von Formel (1) die erweiterte Formel

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{(M + pH)H + \vartheta}}, \qquad (7)$$

woraus

$$\frac{T_1^2 + T_2^2}{T_1^2 - T_2^2} = \frac{H^{-1} + \left[1 + \left(\frac{H'}{H}\right)^2\right] A + \Theta}{1 + 2A} \qquad (8)$$

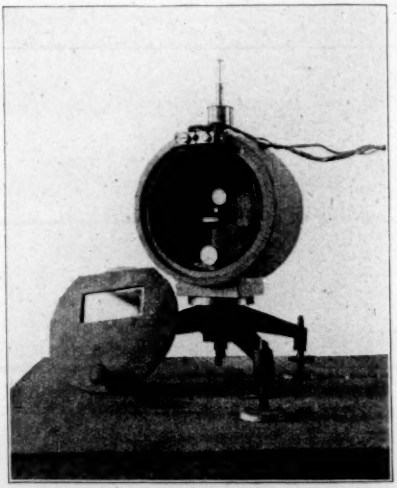
und endlich

$$H = H' \frac{T_1^2 + T_2^2}{T_1^2 - T_2^2} \left| 1 + \left[1 - \left(\frac{H'}{H}\right)^2\right] A - \Theta \right|. \qquad (9)$$

Dies ist die genaue Formel für das vorliegende Meßverfahren.

2. Das Magnetometer.

Das Magnetometer (Fig. 1) wurde in der Werkstatt des Physikalischen Instituts der Universität Tübingen nach den Angaben des Herrn Paschen gebaut. Dasselbe besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Gehäuse aus gut getrocknetem, paraffiniertem Holz, welches auf einem Messingdreifuß drehbar befestigt ist. Mitten auf dem Gehäuse sitzt ein Torsionskopf, an welchem der Stabmagnet (22,5 mm lang, 4,7 mm hoch und breit, 3,9 g schwer) mittels eines etwa 3 cm langen Quarzfadens aufgehängt ist. Er kann durch ein ver-



schiebbares hölzernes Tischchen arretiert werden. Der mit dem Magnet fest verbundene Spiegelträger trägt einen Planspiegel von 18 mm Durchmesser. In den Gehäusezylinder sind, symmetrisch zum mittleren Querschnitt durch den Torsionskopf, zwei Nuten eingedreht, in denen sich je 3 Lagen zu je 3 Windungen eines 0,75 mm dicken, mit Seide isolierten Kupferdrahtes befinden. Die Abmessungen sind so gewählt, daß die mittelsten Windungen einen Abstand gleich ihrem Radius aufweisen. Von der Konstruktion des Magnetometers ist zu fordern, daß der ganze Apparat aus unmagnetischem Material hergestellt ist; im übrigen verlangt die Ausmessung der Stromspulen die größte Sorgfalt.

3. Ausmessung der Stromspulen.

Der Radius der Spulen wurde nach zwei Methoden: durch Messung des Umfanges und

des Durchmessers ermittelt. Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

Mittlerer Spulenradius	$R = 8{,}262$ cm
„ Spulenabstand	$A = 8{,}272$ „
Durchmesser des umsponnenen Kupferdrahtes	$d_u = 0{,}079$ „
Durchmesser des blanken Kupferdrahtes	$d_b = 0{,}075$ „

Zur Prüfung der Genauigkeit der Messungen von Radius und Abstand der Spulen wurde die verwendete Schublehre mit dem Normalmaßstab eines Komparators verglichen. Es ergab sich, daß die Längenmessungen infolge von Teilungsfehlern und mangelnder Schärfe der Teilstriche um

$$\pm 0{,}0025 \text{ cm} = \pm 0{,}3 \text{ Prom.}$$

unsicher sind.

Diese Unsicherheit begrenzt im folgenden die Genauigkeit der absoluten Werte der Messungen; dagegen konnte die relative Genauigkeit noch wesentlich gesteigert werden. Bei den folgenden Untersuchungen wurde 0,1 Prom. als obere Fehlergrenze gesetzt und versucht, die Einflüsse sämtlicher Fehlerquellen kleiner zu gestalten, oder, wo dies nicht möglich war, in Rechnung zu setzen.

4. Das Hilfsfeld.

Das Hilfsfeld H' wurde durch zwei symmetrische Kreisströme in der Anordnung von Gaugain[1]) erzeugt, bei welcher die mittlere Entfernung A der Spulen gleich ihrem mittleren Radius R ist. Diese Anordnung liefert für ein kleines Gebiet im Mittelpunkt ein homogenes Feld. Man erhält für zwei Spulen von je n Windungen vom Abstand $A = R$ für die Systemmitte bei einer Stromstärke von i Amp.

$$H' = \frac{32\pi}{5\sqrt{5}} \frac{n \cdot i}{R \cdot 10} = \frac{c}{R} i \text{ Gauß.} \qquad (10)$$

Mit den vorliegenden Werten ergibt sich der Faktor

$$\frac{c}{R} = 0{,}97890;$$

entsprechend der Genauigkeit der Spulenausmessung beträgt der Fehler $\pm 0{,}3$ Prom., somit $\frac{c}{R} = 0{,}9789 \pm 3$ Einheiten der letzten Stelle. Genauer ist es jedoch, die Feldstärke für den Ort der Pole, welcher um $\frac{5}{6} \cdot \frac{2{,}25}{2}$ cm vom Mittelpunkt abweicht, unter Berücksichtigung der Einzelwerte für R und A an Stelle ihres Mittels zu berechnen. Man erhält dann im vorliegenden Falle

$$\frac{c}{R} = 0{,}97866,$$

einen um 0,25 Prom. kleineren Wert.

Die Stromstärke des Hilfsfeldes wurde mittels eines Kompensationsverfahrens gemessen. Dieselbe wurde dabei so reguliert, daß ein Meßkreis bestehend aus Normalwiderstand, Normalelement und Galvanometer stromlos blieb. Die Anordnung ermöglichte die Stromstärke auf $\pm 0{,}03$ Prom. konstant zu halten.

5. Aufstellung und Justierung.

Die Aufstellung wurde unter möglichster Berücksichtigung der bei magnetischen Messungen gebotenen Vorsichtsmaßregeln durchgeführt. Besondere Sorgfalt wurde auf Elimination der durch die Stromzuleitungen des Hilfsfeldes entstehenden magnetischen Felder gelegt. Es wurden sämtliche Leitungen tunlichst bifilar geführt und verdrillt. Widerstandsspulen vertikal gestellt und die ganze Anordnung zur Regulierung und Messung der Stromstärke vom Magnetometer entfernt aufgebaut.

Um trotzdem noch vorhandene störende Felder der Zuleitung feststellen zu können, wurde je ein Ende der Magnometerspulen von den Kontaktstücken losgeschlossen und letztere durch einen konischen Kontaktstöpsel kurzgeschlossen. Das Einsetzen des Kurzschlußstöpsels allein würde nicht genügen; da nämlich der Widerstand eines Stöpsels mindestens 10^{-4} Ohm, der Widerstand einer Spule etwa 0,2 Ohm beträgt, so fließt durch die Spule immer noch 0,5 Prom. des Stromes. Ein Abschwächen des Erdfeldes mittels Kompensationsmagnete sowie ein Verstärken des Stromes auf das Zehnfache des größten bei den Messungen vorkommenden Wertes ließ die störenden Felder stärker hervortreten und ermöglichte ihre hinreichende Beseitigung mittels einer Windungsfläche in der Zuleitung. Ihr Einfluß auf die Schwingungsdauer war schließlich geringer als 0,1 Prom., der Einfluß auf die Richtung verschwindend.

Um das Hilfsfeld der Horizontalintensität parallel zu richten, wurde die Gegenschaltung benutzt, da hierbei eine kleine Abweichung der Feldrichtung vom magnetischen Meridian eine starke Abweichung des resultierenden Feldes bewirkt. Infolge des täglichen Ganges der Deklination muß diese Einstellung jeweils kurz vor der Messung vorgenommen werden. Um dieselbe rasch und genau zu ermöglichen, wurde später eine Mikrometerverstellung angebracht. Außerdem wurde die Magnetbefestigung derart abgeändert, daß der Stabmagnet in ein besonderes Schwingungsschiffchen

1) Gaugain, Pogg. Ann. **88**, 442, 1853.

eingelegt wird. Hierdurch ist es möglich, eine Torsion des Quarzfadens zu eliminieren, indem man zunächst das leere Schiffchen in den magnetischen Meridian dreht und dann erst den Magnet einlegt.

6. Die Zeitmessung.

Die Schwingungsdauern wurden mit einer Stoppuhr, welche in Intervallen von 0,2 Sek. vorrückt, gemessen. Die Genauigkeit, mit welcher sich eine Zeitdifferenz bestimmen ließ, soll auf Grund von Vorversuchen zu $\pm 0{,}1$ Sek. angenommen werden.

Da es sich um relative Zeitmessungen handelt, kommen nur die Korrektionen wegen der Dämpfung und wegen der endlichen Amplitude in Betracht. Der Einfluß der Dämpfung bleibt unter 0,1 Prom., solange das natürliche logarithmische Dekrement λ kleiner ist als 0,014, was hier stets erfüllt war; der größte auftretende Wert betrug $\lambda = 0{,}0097$. Es zeigte sich ferner, daß bei den verwendeten Schwingungsdauern (von 2,5 bis 13,5 Sek.) die Amplitude sich stets in etwa 8 Minuten auf die Hälfte verringerte. Da die Gesamtmeßzeit für die langsame (T_1) wie für die rasche (T_2) Schwingung auf Grund der Fehlergleichung (12) gleich lang gewählt wurde, so waren bei gleichen Anfangsamplituden auch die Endamplituden dieselben, die Korrektion wegen der endlichen Amplitude hob sich somit heraus.

Für den Fehlereinfluß der Zeitmessung ergibt sich aus der Beziehung

$$Z = \frac{T_1^2 + T_2^2}{T_1^2 - T_2^2}, \qquad (11)$$

welche die Zeitgrößen von Formel (9) enthält, die Fehlergleichung

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{H^2 - H'^2}{HH'} \left| \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta T_2}{T_2} \right|. \qquad (12)$$

Setzt man im ungünstigsten Falle

$$-\Delta T_1 = +\Delta T_2 \,(= \pm 0{,}1 \text{ Sek.})$$

und bezeichnet Tg die Gesamtmeßzeit, so muß dieselbe für die vorgeschriebene Fehlergenze

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \pm 0{,}1 \text{ Prom.}$$

betragen

$$Tg = 2 \cdot \frac{H^2 - H'^2}{HH'} \, 10^3 \text{ Sek.} \qquad (13)$$

Der Einfluß eines Fehlers der Zeitmessung wird um so geringer, je weniger sich das Hilfsfeld von der Horizontalintensität unterscheidet. Für eine vorgeschriebene Fehlergrenze ist dementsprechend eine um so kürzere Gesamtmeßzeit notwendig, z. B. bei den im Abschnitt 8 aufgeführten Messungen

Hilfsfeld H'	1,42	1,88 Gauß.
Gesamtmeßzeit Tg	1400	250 Sek.

7. Das Korrektionsglied.

$$\left| 1 + \left[1 - \left(\frac{H'}{H} \right)^2 \right] \Delta - \Theta \right|. \qquad (14)$$

Das Torsionsverhältnis Θ wurde mittels des Torsionskopfes bestimmt zu $\Theta = 0{,}00507$.

Die Bestimmung des magnetischen Induktionskoeffizenten Δ erfolgte nach Weber[1]) durch Drehen einer Spule im Erdfeld mit und ohne den Magnetstab, sowie Herausziehen desselben aus der Spule. Aus den Galvanometerausschlägen der hierbei induzierten Ströme ergab sich $\Delta = 0{,}0035$. Es ist bei dieser Differenzenmethode schwierig, den Wert für Δ sehr genau zu bekommen. Sein Einfluß im Korrektionsglied tritt jedoch infolge des Faktors

$$\left[1 - \left(\frac{H'}{H} \right)^2 \right]$$

um so mehr zurück, je näher das Hilfsfeld der Größe der Horizontalintensität sich nähert, so daß bereits eine mäßige Genauigkeit von Δ hinreichend ist.

8. Messungen.

Die durchgeführten Messungen bezweckten den praktischen Gebrauch des Magnetometers in den Einzelheiten zu untersuchen, sowie den theoretisch berechneten Einfluß des magnetischen Induktionskoeffizienten nachzuweisen. Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Im folgenden wird als Beispiel eine ungestörte Versuchsreihe aufgeführt. Die Ergebnisse besitzen, da der Meßraum nicht eisenfrei gebaut war, nur relative Bedeutung.

Bei der Ausrechnung wurde zunächst das Korrektionsglied wegen der magnetischen Induktion nicht berücksichtigt. Es ergibt sich nunmehr, da

$$H_{corr} = H_I\,(1 - 0{,}12\,\Delta) = H_{II}\,(1 - 0{,}49\,\Delta) \qquad (15)$$

für den Koeffizienten der magnetischen Induktion der Wert $\Delta = 0{,}0022$ und als korrigierter zeitlicher Mittelwert

$$H_{corr} = 0{,}19946 \text{ Gauß}.$$

Unter Benutzung des direkt gemessenen Wertes $\Delta = 0{,}0035$ erhält man $H_{I\,corr} = 0{,}19949$ Gauß. Der Unterschied beträgt 0,15 Prom.; es ist somit für das stärkere Hilfsfeld der Serie I die Genauigkeit von Δ nach der Messung von Abschnitt 7 gerade hinreichend.

Sowohl die Erwägungen über den Fehlereinfluß der Zeitmessung (Abschnitt 6), wie über

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **22**, 417, 1884.

1919 Juli 20.

Hilfsfeld: Serie I 0,18816 Gauß; Serie II 0,14246 Gauß.

Messung Nr.	Uhrzeit vorm.	Schwingungsdauern T_1 Sek.	Schwingungsdauern T_2 Sek.	Feldstärken in $\gamma = 10^{-5}$ Gauß H_I	Mittel	H_{II}	Differenz
1	7^{16}—7^{28}	13.39	2,388	19951	199	199	
2	7^{29}—7^{40}	13.40	2,386	47			
3	7^{43}—8^{15}	$6,186_3$	$2,541_4$		45	29	16
4	8^{22}—8^{33}	13.42	2,386	43			
5	8^{35}—8^{46}	13.42	2,386	43			
6	8^{56}—9^{21}	$6,186_3$	$2,540_5$		41,5	24	17,5
7	9^{33}—9^{44}	13.44	2,386	40			
8	9^{46}—9^{57}	13.44	2,384	37			
9	10^{00}—10^{32}	$6,191_9$	$2,542_5$		36,5	22	14,5
10	10^{37}—10^{47}	13.47	2,388	36			
11	10^{48}—10^{57}	13.47	2,386	34			
				Mittel:	19941	19925	16,0

den des Koeffizienten der magnetischen Induktion (Abschnitt 7) zeigen, daß man die günstigsten Messungsbedingungen erhält, wenn man die Stärke des Hilfsfeldes nahe derjenigen der Horizontalintensität wählt. Eine obere Grenze hierfür ergibt der Umstand, daß dann bei Gegenschaltung die störenden Felder der Zuleitung einen zu großen Einfluß gewinnen.

Die bei den Messungen gesammelten Erfahrungen wurden dazu benutzt, eine verbesserte Konstruktion des Magnetometers zu entwerfen, welche jedoch infolge von Materialmangel nicht ausgeführt werden konnte. Unter anderem war dabei beabsichtigt, die Spulen auf Marmorscheiben zu wickeln, welche eine höhere Genauigkeit der Ausmessung ermöglichen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Paschen für die freundliche Anregung und Unterstützung bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die von Dieterici angegebene elektrische Methode zur Bestimmung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus bei Benutzung eines von Paschen konstruierten Magnetometers und unter Berücksichtigung von Korrektionsgliedern die Horizontalintensität bis auf 0,3 Prom. bei etwa 10 Minuten Beobachtungszeit zu messen gestattet. Die relative Meßgenauigkeit ist erheblich größer, die absolute läßt sich durch Verfeinerung der Magnetometerkonstruktion bis 0,1 Prom. steigern.

(Eingegangen 23. Oktober 1920.)

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände und die Quantentheorie der Gase und Flüssigkeiten.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von A. Byk.

Die das elementare Wirkungsquantum enthaltende Entropiekonstante der hochtemperierten und hochverdünnten einatomigen Gase fällt bei der Bildung der Zustandsgleichung und der spezifischen Wärme heraus; andererseits muß zu ihrer experimentellen Bestimmung aus der Dampfdruckkurve nach dem Nernstschen Wärmetheorem die Flüssigkeit mit herangezogen werden. Dies führt zu der Vermutung, daß die Quanteneffekte des fluiden Zustandes sich sehr viel deutlicher zeigen werden, wenn man von den bisher fast ausschließlich betrachteten verdünnten Gasen zu Zuständen höherer Dichte bis zum tropfbar-flüssigen übergeht. Um die Beschränkung auf die Methode der Schwingungen zu vermeiden, die bei den Gasen und Flüssigkeiten wenig natürlich erscheint, knüpfen wir an die auch auf aperiodische Bewegungen anwendbare Planckschе Strukturtheorie des Phasenraumes[1]) an. Diese scheint auf den ersten Blick allerdings zu ihrer Durchführung in dem erwähnten Falle spezielle Annahmen über die Natur der van der Waalsschen Anziehungskräfte zu erfordern. Aber die Aufgabe vereinfacht sich durch Übergang von der charakteristischen thermodynamischen Funktion für Volumen und Temperatur als unabhängige Variable, der freien Energie, zu ihrem Volumkoeffizienten, der Zustandsgleichung. Bei dieser ergibt sich ein neuer Gesichtspunkt für die Quantentheorie, der nicht auf den partiellen Differentialquotienten der freien Energie nach dem Volumen beschränkt,

1) Ann. d. Phys. [4], 50, 385, 1916.

sondern auf diese selbst in voller Allgemeinheit anwendbar ist. Im Bereich der Zustandsgleichung führt die klassische Mechanik nach Kamerlingh Onnes[1]) mit Hilfe des Prinzips der mechanischen Ähnlichkeit zum Theorem der übereinstimmenden Zustände. Dieses ist aber erfahrungsgemäß nur ein Grenzgesetz für Substanzen mit hohen kritischen Temperaturen, während diejenigen mit niedriger kritischer Temperatur bzw. niedrigem Siedepunkt in zunehmendem Maße davon abweichen[2]). Man kann sich fragen, ob diese Abweichung nicht etwa damit zusammenhängt, daß vielleicht das der klassischen Mechanik entsprechende Ähnlichkeitsprinzip mit der Quantentheorie unverträglich ist.

Vergleicht man zwei mechanisch untereinander ähnliche Molekülsysteme und bezieht die Phasenbahnen in den zu diesen beiden gehörigen Phasenräumen auf Einheiten, die sich gemäß der physikalischen Dimension der betreffenden Koordinaten und Impulse aus den spezifischen Fundamentaleinheiten beider Molekülsysteme ergeben, so werden die Systeme der Phasenbahnen in beiden Räumen miteinander identisch. Die Zelleneinteilung beider Phasenräume in Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit aber wird eine verschiedene sein, da das elementare Wirkungsquantum h, gerade wegen seiner universellen Konstanz im C.G.S. System, in den spezifischen Einheiten der beiden Molekülsysteme einen verschiedenen Wert besitzt.

Als Temperatureinheit des spezifischen Maßsystems benutzten wir wie gewöhnlich die kritische ϑ_0. Indem wir dann den Zusammenhang der Temperatur- mit der Energie-Einheit durch die auch im Falle des Versagens der mechanischen Ähnlichkeit noch gültige Gleichung

$$1 \cdot \qquad T = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

(T Temperatur, S Entropie, U innere Energie, V Volumen, wobei wir S, U, V auf 1 Mol Substanz beziehen wollen) und durch die Festsetzung bestimmen, daß in der wahrscheinlichkeitstheoretischen Definitionsgleichung der Entropie $S = k \log W$ (W thermodynamische Wahrscheinlichkeit) die Konstante k für jedes spezifische Maßsystem gleich 1 wird, erhalten wir als spezifische Einheit der Energie $k\vartheta_0$. Sofern dies eine molekulare, nicht eine molare Größe ist, scheint es natürlich, als Einheiten von Masse und Volumen hier nicht das Molekulargewicht und das kritische Volumen φ_0, sondern die entsprechenden auf ein wahres Molekül bezogenen Größen m_0 (wahres Gewicht des Moleküls) und $\frac{\varphi_0}{N}$ (N Anzahl der Moleküle im Mol) zu wählen. In diesen Einheiten hat h als eine Größe von der Dimension Energie mal Zeit die Einheit

$$m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/2}\ \mathrm{g\,cm^2\,sec^{-1}}.$$

Die $n$te Potenz des „reduzierten Wirkungsquantums"

$$\varpi = \frac{h}{m_0^{1/2}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{1/3}(k\vartheta_0)^{1/2}}$$

wird, wenn n die Anzahl der Freiheitsgrade ist, die Größe des Elementargebietes der Wahrscheinlichkeit in den auf ihre spezifischen Einheiten reduzierten Phasenräumen messen. Das reduzierte Wirkungsquantum ϖ aber ist nicht mehr, wie es nach dem Ähnlichkeitsprinzip der klassischen Mechanik sein sollte, von Molekülsystem zu Molekülsystem konstant, sondern hängt von den Werten der individuellen Konstanten in seinem Nenner ab.

Für 41 Substanzen, für die die erforderlichen Daten zur Prüfung der Theorie vorliegen, ergeben sich die folgenden ϖ-Werte:

1. He 2,04,
2. H_2 1,12,
3. CH_4 0,144,
4. N_2 0,138,
5. CO 0,133,
6. O_2 0,124,
7. A 0,112,
8. C_2H_4 0,0805,
9. C_2H_6 0,0728,
10. N_2O 0,0681,
11. CO_2 0,0645,
12. SO_2 0,0444,
13. Xe 0,0390,
14. Methylformiat 0,0385,
15. Methylacetat 0,0311,
16. Äthylformiat 0,0310,
17. Äthyläther 0,0301,
18. *i*-Pentan 0,0298,
19. *n*-Pentan 0,0294,
20. Benzol 0,0275,
21. Äthylidenchlorid 0,0261,
22. Äthylacetat 0,0260,
23. Methylpropionat 0,0259.
24. Propylformiat 0,0256,
25. Äthylenchlorid 0,0252,
26. Hexamethylen 0,0252,
27. Di-i-Propyl 0,0248,
28. *n*-Hexan 0,0244,
29. Fluorbenzol 0,0244,
30. Methylisobutyrat 0,0223,
31. Äthylpropionat 0,0221,
32. *n*-Propylacetat 0,0221,
33. Methylbutyrat 0,0221,
34. *n*-Heptan 0,0209,
35. Chlorbenzol 0,0204,
36. CCl_4 0,0193,
37. Di-i-Butyl 0,0187,
38. *n*-Oktan 0,0182,
39. Brombenzol 0,0164,
40. Jodbenzol 0,0135,
41. $SnCl_4$ 0,0131.

1) Archives Neerlandaises **30**, 112, 1897.

2) Vgl. H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Die Zustandsgleichung (Enzyklopädie d. mathem. Wissenschaften V 10, Leipzig 1912, S. 720) sowie speziell für die Troutonsche Regel: W. Nernst, Nachrichten d. K. Gesellschaft d. Wissenschaften in Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, S. 19, 1906.

w sinkt also von He bis zu $SnCl_4$ auf den 156. Teil seines Wertes.

Leitet man die freie Energie f, auf die spezifische Maßeinheit $k\vartheta_0$ bezogen, aus der Struktur des Phasenraumes ab, so erhält man eine universelle Funktion von φ und ϑ (reduziertes Volumen und reduzierte Temperatur) mit w als Parameter, so daß für die auf C.G.S.-Einheiten bezogene freie Energie F pro Mol die Beziehung besteht:

$$\frac{F/N}{k\vartheta_0} = f(\varphi, \vartheta, w) \qquad (1)$$

und entsprechend für eine beliebige, in C.G.S.-Einheiten gemessene Zustandsgröße G von der Dimension

[Masse]$^\mu$ [Volumen]$^\xi$ [Energie]$^\varepsilon$ [Temperatur]$^\tau$

die Beziehung:

$$\frac{G}{m_0^{\,\mu}\left(\frac{v_0}{N}\right)^{\xi}(k\vartheta_0)^{\varepsilon}(\vartheta_0)^{\tau}} = g(\varphi, \vartheta, w), \qquad (2)$$

wobei g ebenfalls eine universelle Funktion von φ, ϑ, w ist. Der Inhalt der Gleichungen (1) bzw. (2), die das Theorem der übereinstimmenden Zustände in doppelter Weise, nämlich durch Übergang von der Zustandsgleichung, dem partiellen Differentialquotienten der freien Energie nach dem Volumen, zu der freien Energie selbst sowie durch Übergang von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik erweitern, möge als „Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände" bezeichnet werden. Daß die quantentheoretische Fassung hier nicht einfach ein Ersatz der klassischen Formulierung durch eine andere darstellt, sondern eine Erweiterung des klassischen Theorems, in der dieses als Grenzfall noch enthalten ist, zeigt sich darin, daß in (1) und (2) die Funktionen f bzw. g für kleine w, d. h. wenn h entsprechend der klassischen Boltzmannschen Theorie als Differential gegenüber den im Molekülsystem maßgebenden Größen der Dimension Energie mal Zeit anzusehen ist, von w unabhängig werden. Das klassische Theorem der übereinstimmenden Zustände erscheint so als klassischer Grenzfall des Quantentheorems in demselben Sinne wie das klassische Rayleigh-Jeanssche Strahlungsgesetz als Grenzfall des quantentheoretischen Planckschen Strahlungsgesetzes. Daß wir mit der Basierung unserer spezifischen Einheiten auf den Ansatz $S = \log W$ die richtige Größenordnung getroffen haben, ergibt sich daraus, daß die w für He und die übrigen tiefsiedenden Gase, die die typischen Abweichungen vom klassischen Theorem der übereinstimmenden Zustände zeigen, nicht weit von 1 liegen, während die w-Werte für die hochsiedenden Substanzen, wo der klassische Grenzfall praktisch bereits erreicht ist, in der Tat kleine, reine Zahlen sind.

Die Anwendung der skizzierten Quantentheorie auf die Thermodynamik des fluiden Aggregatzustandes im einzelnen knüpft zweckmäßig an die aus der charakteristischen thermodynamischen Funktion f abgeleiteten thermodynamischen Funktionen des Druckes (Zustandsgleichung), der inneren Energie und der Entropie an. Zur Prüfung eignen sich sowohl empirische wie theoretisch begründete thermodynamische Beziehungen, da es zunächst nur darauf ankommt, w hier überall als Argument der thermodynamischen Funktionen nachzuweisen.

Die folgenden thermodynamischen Beziehungen lassen sich durch reduzierte Gleichungen[1]) im Sinne des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände mit w als individuellem Parameter, der für kleine Werte desselben herausfällt, darstellen:

Die charakteristische thermodynamische Funktion einatomiger Gase[2]) *gemäß der Planckschen Strukturtheorie des Phasenraumes; die empirische Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes*[3]), *die Modifikation des Theorems der übereinstimmenden Zustände durch Kristine Meyer*[4]), *die Zustandsgleichungen von Avogadro (der idealen Gase), von D. Berthelot*[5]) *und A. Wohl*[6]), *die quantentheoretischen Zustandsgleichungen entarteter Gase von Sackur*[7]), *Nernst*[8]) *und Keesom*[9]), *die Boyle-Temperatur, die Inversionstemperatur des Joule-Kelvin-Effekts; die Dampfdruckgleichungen von van der Waals*[10]) *und von Nernst*[11]), *die Regel der geraden Mittellinie der Dampf- und Flüssig-*

1) Infolge des molekularen Charakters unserer spezifischen Fundamentaleinheiten sind die im C.G.S.-System gemessenen Zustandsgrößen auf ein Molekül und nicht auf ein Mol zu beziehen. So ist z. B. hier das reduzierte Volumen φ, wenn V das Volumen des Mols ist, als der Quotient $\frac{V/N}{\varphi_0/N}$ und nicht als der Quotient $\frac{V}{\varphi_0}$ aufzufassen.

2) M. Planck, Sitzungsber. d. Preußischen Akademie d. Wissenschaften in Berlin 1916, S. 667.

3) Kamerlingh Onnes und Keesom, a. a. O., S. 729.

4) Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 1, 1900; **71**, 325, 1910.

5) Sur les thermomètres à gaz (Paris 1903, bei Gauthier-Villars), S. 46.

6) Zeitschr. f. physik. Chem. **87**, 1, 1914.

7) Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 565, 1914.

8) Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes (Halle 1918), S. 168.

9) Diese Zeitschr. **14**, 665, 1913.

10) Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes (2. Aufl., I. Teil, 1899, Leipzig, bei J. A. Barth), S. 158.

11) a. a. O. S. 100.

keitsdichten von Cailletet und Mathias[1]), *der kritische Koeffizient, der kritische Dampfspannungskoeffizient; die revidierte Troutonsche Regel der Verdampfungswärmen*[2]); *die Entropie der idealen einatomigen Gase*; weiterhin von Erscheinungen außerhalb des Rahmens der reinen Thermodynamik, für die das Theorem der übereinstimmenden Zustände in Betracht kommt: *der Koeffizient der inneren Reibung nach Reinganum*[3]) *und nach Nernst*[4]), *der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie nach Eötvös, die nach Ph. A. Guye*[5]) *reduzierte Molekularrefraktion.*

Die reduzierte Entropie der idealen Gase nimmt z. B. die Form an:

$$\frac{S/N}{k} = \ln \varphi + \frac{3}{2} \ln \vartheta - 3 \ln \left[\frac{w}{e^{w} (2\pi)^{1/2}} \right],$$

(π Ludolfsche Zahl, e Basis der natürlichen Logarithmen).

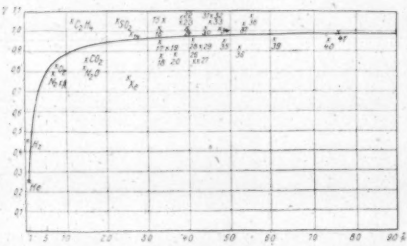
Eine Reihe der thermodynamischen Quasi-Invarianten lassen sich in der Form darstellen

$$\alpha + \beta \frac{\delta w}{e^{\delta w} - 1}.$$

So wird für die reduzierte charakteristische Temperatur der K. Meyerschen Modifikation des Theorems der übereinstimmenden Zustände: $\alpha = 0$, $\beta = 0{,}32$, $\delta = 8{,}1$; für die reduzierte Konstante der Dampfdruckgleichung von van der Waals[6]): $\alpha = 4{,}2$, $\beta = 3{,}2$, $\delta = 13$; für die reduzierte Konstante des Gesetzes der geraden Mittellinie: $\alpha = 0{,}25$, $\beta = 0{,}76$, $\delta = 3{,}5$; für den kritischen Koeffizienten: $\alpha = 3{,}1$; $\beta = 0{,}71$, $\delta = 5{,}8$; für die reduzierte Konstante der Formel von Reinganum zur Darstellung des Koeffizienten der inneren Reibung: $\alpha = 0{,}64$, $\beta = 1{,}7$, $\delta = 7{,}6$. Für die revidierte Troutonsche Regel wird eine speziellere Theorie auf Grundlage einer Quantenrotation nach P. Ehrenfest[7]) entworfen, die die Troutonschen Zahlen mit dem gleichen Grade der Genauigkeit wiedergibt wie die empirische Formel von Nernst[8]), die sie als Funktion der absoluten Siedetemperatur formuliert. Fig. 1 stellt als Beispiel die Konstante γ des Gesetzes der geraden Mittellinie in reduzierter Form:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\varphi_{Fl}} + \frac{1}{\varphi_{D}}\right) = 1 + \gamma(1 - \vartheta)$$

als Funktion von $\frac{1}{w}$ dar. (φ_{Fl} und φ_{D} reduziertes Flüssigkeits- bzw. Dampfvolumen.) Die unregelmäßigen Schwankungen, die sich stets auch bei allen Anwendungen des klassischen Theorems auf hochsiedende Substanzen zeigen, sind im wesentlichen der mangelnden Erfüllung der geometrischen Ähnlichkeit auch im Sinne der klassischen Mechanik zuzuschreiben[1]) und verschwinden, wie tabellarische Zusammenstellungen zeigen, wenn man nur Reihen von Körpern ähnlicher chemischer Konstitution in Betracht zieht.



Die Ziffern heben den > verweisen auf die laufenden Nummern der Tab. der α-Werte.

Die reduzierte Konstante γ des Gesetzes der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias als Funktion des reziproken reduzierten Wirkungsquantums $\frac{1}{w}$.

Der Nachweis von Quanteneffekten, die wie bei der Troutonschen Zahl und der Konstante des Gesetzes der geraden Mittellinie die Werte der thermodynamischen Quasi-Invarianten im Verhältnis von 1 : 4 verändern, bestätigt die anfangs ausgesprochene Vermutung, daß wir es beim Übergang von den idealen Gasen zu dichteren Zuständen der Materie mit sehr viel stärkeren Quanteneffekten zu tun haben werden. Die Volumverminderung erweist sich als ein weit wirksameres Mittel zur Herausschälung von der experimentellen Prüfung zugänglichen Quanteneffekten als die bisher zu diesem Zwecke fast ausschließlich in Betracht gezogene Temperaturerniedrigung.

Die gleichzeitige Anknüpfung der Zustandsgleichung und der Entropiegleichung an das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände macht es möglich, die scheinbar so ver-

1) Compt. rend. **102**, 1202, 1886.

2) W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl., Stuttgart 1913), S. 295.

3) Ann. d. Phys. (4), **10**, 341, 1903.

4) Sitzungsber. d. Preuß. Akademie d. Wissenschaften in Berlin 1910, S. 118.

5) Annales de chimie et de physique (6) **21**, 233, 1890.

6) Unser Quantentheorem bewährt sich hier in einem Falle, in dem nach W. Nernst (Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 235) die prinzipielle Unhaltbarkeit des klassischen Theorems der übereinstimmenden Zustände besonders deutlich hervortritt.

7) Verhandlungen der Deutsch. Physikalischen Gesellschaft **15**, 451, 1913.

8) W. Nernst, Theoretische Chemie (7. Aufl.), S. 294.

1) Kamerlingh Onnes und Keesom, a. a. O., S. 721.

schiedenartigen individuellen Konstanten dieser beiden Gebiete auf denselben Parameter w zurückzuführen, der einerseits die typische Konstante der Entropie und des Nernstschen Wärmetheorems, das Molekulargewicht, andererseits die kritischen Größen φ_0 und ϑ_0 enthält.

Die Thermodynamik der Gase und Flüssigkeiten erscheint so etwa auf den Punkt geführt, auf dem sich die Thermodynamik des Vakuums (der Wärmestrahlung) nach Aufstellung des Wienschen Verschiebungsgesetzes befand. In beiden Fällen ist eine Variable aufgefunden, als deren Funktion sich die charakteristische thermodynamische Funktion darstellen läßt. Diese Variable ist im Falle der Wärmestrahlung $\frac{T}{\nu}$ (ν Schwingungszahl), im Falle der Gase und Flüssigkeiten die gleichdimensionierte Größe

$$\frac{\vartheta_0}{m_0^{-1/3}(k\vartheta_0)^{1/3}\left(\frac{\varphi_0}{N}\right)^{-1/3}}.$$

Da bei der Strahlung verschiedene Zustände der einzelnen Substanz, des Vakuums, im Falle der Thermodynamik des fluiden Zustandes aber das Gesamtverhalten verschiedener Substanzen den Gegenstand des Vergleiches bilden, so ist die Variable im ersten Falle eine physikalische, die sich beim Übergang von einem Zustande einer Substanz zum anderen ändert, im zweiten Falle eine chemische, d. h. eine solche, die für die einzelne Substanz konstant ist und nur durch Ersatz einer Substanz durch eine andere variiert. Dementsprechend vermitteln auch unsere Kurven, z. B. die hier gezeichnete Kurve 1, beim Fortschreiten auf der Abszissenachse den Übergang von einer Substanz zur anderen[1]), während die sonst üblichen Quantenkurven, etwa zur Darstellung der spezifischen Wärmen als Temperaturfunktion, das Verhalten einer einzelnen Substanz in verschiedenen Zuständen charakterisieren.

Wenn auch die Existenz einer bis auf die Abweichungen von der mechanischen Ähnlichkeit im klassischen Sinne universellen charakteristischen thermodynamischen Funktion und die Natur des in sie eingehenden individuellen Parameters nunmehr klargestellt sein dürfte, so wird doch noch viel Arbeit erforderlich sein, um die explizite, analytische Form dieser Funktion zu finden. Man wird dabei, wie dies hier geschehen ist, wohl kaum anders vorgehen können, als daß man zunächst diese Funktion bzw. die aus ihr abgeleiteten Funktionen durch empirische Formeln approximiert, um dann allmählich durch Ausbildung der quantentheoretischen Vorstellungen im einzelnen, wofür bei der Troutonschen Zahl ein Ansatz gemacht wird, zu der vollständigen Form der Funktion f des Quantentheorems der übereinstimmenden Zustände aufzusteigen. Soweit bereits durchgearbeitete quantentheoretische Ansätze, wie im Falle der Entropie der idealen Gase, vorliegen, brauchen diese nur, wie wir es getan haben, auf die Form einer Funktion von w gebracht zu werden.

Die hier für die Quantenthermodynamik der Gase und Flüssigkeiten entwickelte Methode, eine im C.G.S.-System absolute Konstante in das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit einzuführen, ist ihrer Natur nach offenbar nicht auf dieses Gebiet beschränkt. Auch in der speziellen Relativitätstheorie kommt z. B. in Gestalt der Lichtgeschwindigkeit c eine solche Konstante vor, die die Erfüllung der mechanischen Ähnlichkeit im strengen Sinne unmöglich machen und nur als Grenzfall für kleine Geschwindigkeiten zulassen wird. Demgemäß läßt sich das reduzierte kinetische Potential[1]) als die für bewegte Körper verallgemeinerte (negativ genommene) freie Energie für ein der Quantentheorie unterworfenes einatomiges Gas[2]) auf eine Form bringen, die neben w die „reduzierte Lichtgeschwindigkeit"

$$\frac{c}{(k\vartheta_0)^{1/2}m_0^{-1/2}}$$

als gleichberechtigten zweiten individuellen Parameter enthält.

Auch das allgemeine Relativitätsprinzip führt zu einer universellen Konstanten nicht verschwindender Dimension, dem Radius des sphärischen Universums[3]). Sein reduzierter Wert geht als Parameter in alle geometrischen Verhältnisse quasi-ähnlicher Figuren, z. B. einer Maschine und ihres Modells ein. Mechanische Ähnlichkeit ist also schon in diesem Falle, in dem von den Technikern seit langem das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit praktisch angewandt zu werden pflegt, infolge der mangelnden geometrischen Ähnlichkeit, die mit dem Euklidischen Raume fällt, streng genommen nicht mehr vorhanden. Das Versagen des Ähnlichkeitsprinzips aus rein geometrischen Gründen in diesem besonders durchsichtigen Falle macht

1) Hierin gleichen sie z. B. den Kurven, die nach Lothar Meyer die Atomvolumina als Funktion der Atomgewichte und nach Moseley die Wurzeln aus den Schwingungszahlen der K_α-Linien als Funktion der Ordnungszahlen der Elemente darstellen.

1) M. Planck, Ann. d. Phys. (4) **26**, 1, 1908.

2) M. Planck, Sitzungsber. d. Preußischen Akademie d. Wissenschaften in Berlin 1916, S. 667.

3) A. Einstein, Sitzungsber. d. Preußischen Akademie d. Wissenschaften in Berlin 1917, S. 149, 1919, S. 355.

das Wesen der hier für die Quantentheorie des fluiden Zustandes benutzten Methode deutlich, die lediglich von dem Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit und dem absoluten Charakter des Wirkungsquantums Gebrauch macht.

Die erhaltenen Resultate führen im Gegensatz zu der von R. C. Tolman[1]) postulierten Relativität der Größe zu der Auffassung, daß zwar die Bewegung relativ, die Größe als solche aber absolut ist. Derartig abstrakte Sätze gewinnen, wie die Entwicklung des Relativitätsprinzips der Bewegung gezeigt hat, physikalische Bedeutung erst durch eine präzise mathematische Formulierung und durch konkrete Anwendungen. Die mathematische Formulierung stellt hier das Quantentheorem der übereinstimmenden Zustände in der Form der Gleichung (2) dar, die konkreten Anwendungen die gesamte physikalische Thermodynamik des fluiden Zustandes. Die Gleichung (2) läßt sich leicht auf beliebige Variable und eine größere Anzahl von im C.G.S. System universellen und daher im spezifischen Maßsystem individuellen Parametern verallgemeinern. Das Auftreten dieser Parameter bei einer Ähnlichkeitstransformation und ihr Fehlen bei einer Bewegungstransformation charakterisiert dann den absoluten Charakter der Quantität als solcher im Gegensatz zu dem relativen Charakter der Bewegung.

1) Physical Review (2) **3**, 244, 1914.

Berlin, im November 1920.

(Eingegangen 26. November 1920.)

Über radioaktive Tatsachen und Kernstruktur.

Von Gerhard Kirsch.

Wir stellen uns die Aufgabe, ein Kernmodell zu konstruieren, das möglichst viele Einzelheiten des radioaktiven Zerfalls erklärt. Hierbei wollen wir an der in der vorangegangenen Arbeit: „Notiz zur Geiger-Nuttallschen Beziehung“[1]) wahrscheinlich gemachten Annahme festhalten, daß die Atomkerne im wesentlichen aus einigen 50 α-Teilchen und einigen 20 Bindeelektronen bestehen, wozu im Falle der Radiumreihe und Actiniumreihe noch einzelne H-Teilchen kommen. Wir wollen zuvörderst die vorliegenden Anhaltspunkte für die Größe, sowohl des Kernes selbst, als auch seiner mutmaßlichen Bestandteile betrachten. Aus der Zerstreuung der α-Strahlen beim Durchgang durch Materie schließt Rutherford[1]) auf einen Maximalradius der Kerne der Goldatome von $3 \cdot 10^{-12}$ cm, eine Angabe, die man wohl ohne weiteres auf die Atomkerne der radioaktiven Elemente übertragen darf. Betreffend die Größe des α-Teilchens liegen unseres Wissens bis heute 2 experimentelle Ergebnisse vor: C. G. Darwin[2]) bestimmte die Summe der Radien des H- und α-Teilchens, also, da das H-Teilchen vielleicht bedeutend kleiner angenommen werden darf, damit den Radius des α-Teilchens zu $1{,}7 \cdot 10^{-13}$ cm im Maximum. Rutherford[3]) gibt an, daß sich das rasch bewegte α-Teilchen wie ein zweifach positiv geladenes, senkrecht zur Bewegungsrichtung stehendes Scheibchen vom Radius $3 \cdot 10^{-13}$ cm verhält. Auch die Schätzungen der Größe des negativen Elektrons liegen in der gleichen Größenordnung.

Nun bedeuten diese Ziffern, wenn nicht wirkliche Größenangaben, so doch mindestens eine Grenzdistanz, von der ab das betrachtete Gebilde nicht mehr durch eine punktförmige Ladung ersetzt gedacht werden kann. Jedenfalls aber sind die Kernbestandteile im Kern einander durchschnittlich so nahe, daß bei ihren wechselseitigen Wirkungen ihre Struktur wesentlich mit ins Spiel kommt, dieselben also nicht nach dem Coulombschen Gesetz berechnet werden können, ja vielleicht wie bei den Atomen auf mit dem Atomradius vergleichbare Distanzen von ganz anderer Größenordnung werden. Ebenso, wie seinerzeit die kinetische Theorie der Gase bereits die schönsten Resultate lieferte und die viel kompliziertere Dynamik der Atome im festen Körper uns erst jetzt nach genauerer Erkenntnis der gitterförmigen Strukturen derselben näher zugänglich wird, ebenso dürfte es sich auch beim Atomkern infolge der dichten Packung der Ladungen gleichsam um einen neuen Aggregatzustand der Elektrizität handeln, an den man wohl auch auf dem Wege heranzukommen trachten kann, daß man sich zuerst ein Bild schafft von den Anordnungen der Ladungen im Innern des Atomkerns und dann aus dem Gefundenen eventuell auf die dynamischen Verhältnisse schließt. Von vornherein werden wir aber Ergebnisse der klassischen Elektrodynamik und Quantentheorie nur soweit heranziehen, als dies zwanglos möglich ist.

Das erste, worauf wir unsere Aufmerksamkeit richten wollen, ist die von W. Kossel[4]) gefundene Tatsache, daß der mittlere Elektronen-

1) Diese Zeitschr. **21**, 452, 1920.

1) Phil. Mag. **27**, 493, 1914.
2) „ „ **27**, 506, 1914.
3) „ „ **37**, 560, 1919.
4) Diese Zeitschr. **20**, 265, 1919.

gehalt der Kerne, — wenn man ihre Masse bis auf den nicht durch 4 teilbaren Rest als ausschließlich aus He-Kernen bestehend annimmt —, deutlich gewisse Zahlen (2, 6, 12) bevorzugt. Wir möchten dies mit Kossel dahin deuten, daß diese Zahlen besonders den durch Stabilität ausgezeichneten Elektronenanordnungen im Kern entsprechen, aber unsere Vorstellungen dahin weiterbilden, daß diesen Zahlen je ein weiterer komplett gewordener Elektronenring entspricht, derart, daß der erste Ring 2, der zweite 4, der dritte 6 Elektronen enthält und die Summen also 2, 6 und 12 betragen; wir möchten hier auf die auffallende Tatsache hinweisen, daß diese „Stufenbildung" in der Kurve, die die Bindeelektronenzahl als Funktion der Kernladungszahl darstellt, stets in die unmittelbare Nachbarschaft von Edelgasen fällt, und zwar auf Ar, dann auf die Elemente unmittelbar vor Kr und X; unwillkürlich sucht man nach der vierten Stufe bei der Zahl

$$20 = 2 + 4 + 6 + 8;$$

sie ist weniger ausgeprägt und dieses Stabilitätsmaximum(!) ist bei den Elementen vor dem Pb, höchstens bis Pb selbst zu suchen, also ebenfalls relativ nahe vor dem schwersten Edelgase, der Emanationsplejade. Die Tatsache der Isotopie scheint allerdings demgegenüber streng zu beweisen, daß die Eigenschaften der Elektronenhülle in erster Ordnung ausschließlich von der Kernladungszahl abhängen, so daß also auch ein Zusammenhang zwischen der Periodizität des Aufbaus der Hülle und des Kernes ausgeschlossen erscheint. Wir wollen gleich bemerken, daß wir auch im Folgenden oft kurz von Ringen sprechen werden, ohne uns damit auf die Vorstellung von Ringen im Gegensatz zu schalenförmigen Anordnungen festlegen zu wollen. In den Atomkernen der radioaktiven Elemente werden wir also eine Anordnung der Bindeelektronen in 4 bis 5 „Ringen" annehmen.

Nun wollen wir versuchen Anhaltspunkte für die Verteilung der positiven Ladungen, also nach unseren Annahmen der α-Teilchen im Kern zu erhalten. Zu diesem Zwecke machen wir die bereits von mehreren Autoren benutzte Annahme, daß sich die emittierten α-Teilchen vor der Emission im Kern mit der gleichen Geschwindigkeit bewegten, die wir als ihre Anfangsgeschwindigkeit beobachten. Weiter wollen wir für die α-Teilchen eine Quantenbedingung als wirksam annehmen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Entweder kann man auf jedes Elektron des α-Teilchens ein Impulsquantum rechnen oder auf das α-Teilchen als Ganzes eines, oder man kann auf die α-Teilchen eines Ringes mit p Teilchen einen der Ansätze von Sommerfeld oder von Ratnowsky für das Impulsmoment

$$\frac{h}{2\pi}\sqrt{p} \qquad \text{oder} \qquad \frac{h}{2\pi}\sqrt{p!}$$

anwenden. Diese verschiedenen Ansätze ergeben für die Bahnradien der Teilchen insgesamt Werte von derselben Größenordnung, nämlich etwa 10^{-13} cm, die alle mit der Schätzung des Maximalradius des Kernes von Rutherford zu $3 \cdot 10^{-12}$ cm sehr wohl verträglich sind. Da es für unsere Betrachtungen auf genaue absolute Werte nicht ankommt, so ist es nicht notwendig, daß wir uns in dieser Richtung auf bestimmte Annahmen festlegen. Genaue Werte der Bahnradien für die Annahme eines Impulsquantums auf das ganze α-Teilchen hat H. Th. Wolff[1]) gegeben.

Die regelmäßige Abnahme der Lebensdauer der aufeinanderfolgenden α-Strahler in der Mitte jeder Zerfallsreihe bei gleichzeitiger Zunahme der Anfangsgeschwindigkeit der α-Teilchen legt den Gedanken nahe, daß es sich hier um den Abbau eines Ringes von α-Teilchen handelt, der ein α-Teilchen nach dem anderen emittierend sich jedesmal enger zusammenzieht, wodurch sich die Geschwindigkeit der noch verbleibenden Teilchen in dem bei den Anfangsgeschwindigkeiten der α-Strahler beobachteten Maße erhöht. Wir wollen annehmen, daß es von mehreren eventuell vorhandenen α-Ringen der innerste ist, der beim radioaktiven Zerfall abgebaut wird und führen dafür folgende Gründe an: erstens die Kleinheit des Bahndurchmessers (z. B. $1 \cdot 10^{-13}$ cm für $RdTh$) im Verhältnis zu dem von Rutherford gegebenen Maximaldurchmesser des Kernes ($3 \cdot 10^{-12}$ cm); zweitens, daß es plausibel ist, daß beim Zerfall die schon im Kern mit der größten Energie begabten α-Teilchen emittiert werden, und das sind, wenn man nur einquantige Bewegung zuläßt, diejenigen mit dem kleinsten Bahnradius.

Die Vorstellung von den Kernen als einer Art flüssigen oder festen Aggregatzustandes der Elektrizität, in dem also die Ladungen bis zu gegenseitiger Berührung (cum grano salis) einander genähert sind, nötigt dazu, sich die Elektronenringe mit 2, 4, 6 usw. Elektronen ungefähr wie Perlenschnüre vorzustellen, deren innerster ungefähr einen Durchmesser von der Größenordnung des Elektrons selbst hat und deren Durchmesser ungefähr in arithmetischer Reihe mit den Besetzungszahlen wachsen. Wir haben es also im Kern mit einiger Wahrscheinlichkeit mit einer Reihe von α- und mit einer Reihe von β-Ringen zu tun, die jedenfalls

1) Diese Zeitschr. **21**, 177, 1920.

aufs engste ineinandergeschachtelt sind. Wir wollen von einem Atomkern folgendes Schema entwerfen, das diesen Umständen recht gut Rechnung trägt. Im Zentrum befinde sich ein α-Teilchen; um dasselbe läuft der innerste Elektronenring von 2 Elektronen; auf diesen folgt ein α-Ring, der radioaktive Ring, aus dem die α-Strahlen stammen; auf diesen folgt wieder ein β-Ring von z. B. 4 Elektronen usw. α- und β-Ringe alternierend. Dynamische und energetische Stützen und Konsequenzen dieses Modells sollen Gegenstand einer späteren Mitteilung werden. Heute soll dieses Modell seine Hauptstütze erhalten, indem mit seiner Hilfe auf einfachste Weise zunächst die Hauptzüge des radioaktiven Zerfalls der *Th*-Reihe erklärt werden.

Wir wollen also die weiteren Untersuchungen mit der Thoriumreihe beginnen, weil sie nach unseren Vorstellungen die am einfachsten gebaute ist, da ihre Kerne, wie sich aus ihrem durch 4 stets teilbaren Atomgewicht ergibt, nur aus α-Teilchen und Elektronen bestehen. Wir nehmen an, daß der emittierende α-Ring beim *RdTh* noch 5 α-Teilchen enthält und somit bei *ThA* noch 2. Der innerste Teil des Kernes hat also beim *ThA* infolge der noch bestehenden symmetrischen Verteilung der Massen im emittierenden α-Ring seinen Schwerpunkt im Zentrum. Hat jedoch der *ThA*-Kern eines der beiden α-Partikel emittiert, so tritt, da keine andere Möglichkeit symmetrischer Anordnung der Massen besteht, eine Umlagerung ein derart, daß das letzte α-Teilchen des Ringes zu dem einen bereits in der Mitte befindlichen hinzutritt. Ist also der α-Ring am Ende des Zerfalls der aufeinanderfolgenden α-Strahler vollständig aufgelöst, so befinden sich nunmehr entweder 2 β-Ringe nebeneinander oder sie verschmelzen zu einem. Jedenfalls aber ist eine relativ große Anhäufung negativer Ladungen im innersten Teil des Kernes zustande gekommen und läßt es begreiflich erscheinen, daß nunmehr β-Zerfall eintritt. Um aber den nach dem β-Zerfall noch einmal eintretenden α-Zerfall zu erklären, machten wir eben die für die naive Anschauung naheliegende Annahme der nach dem Zerfall des *ThA* eintretenden Inversion im innersten Teil des Kernes. Das zweite nunmehr noch in der Achse befindliche, dort ruhende oder oszillierende α-Teilchen macht dann nach dem ersten β-Zerfall, mindestens aber sofort nach dem zweiten β-Zerfall mit größter Schnelligkeit (*ThC*!) diesem, wenn man so sagen darf, unnatürlichen Zustande ein Ende und verläßt das Atom. Da diese α-Emission unter wesentlich anderen Umständen stattfindet als die anderen, so ist es begreiflich, daß die *C*-Produkte sich nicht so gut in die Geiger-Nuttallsche Gleichung fügen, wie die aufeinanderfolgenden α-Strahler in der Mitte der Reihen[1]). Nach dieser letzten α-Emission befindet sich der Atomkern in einem Zustand ähnlich dem am Beginn des Zerfalls beim *RdTh*; nimmt man an, daß der nunmehr innerste β-Ring 4 Elektronen zählt, und daß die von den $MsTh_1$ und $MsTh_2$ emittierten β-Partikel mit den beiden von *ThB* und *ThC* (bzw. *ThC''*) emittierten vor Beginn des Zerfalls im *Th*-Kern ebenfalls einen Ring mit 4 Elektronen bildeten, so ist die Ähnlichkeit des stabilen Endproduktes mit dem relativ stabilen Stammelement eine sehr große und läßt die relativ große Stabilität des letzteren gegenüber seinen Folgeprodukten begreiflich erscheinen.

Auf die *Ra*-Reihe sind ganz dieselben Anschauungen anwendbar, wie auf die *Th*-Reihe, nur enthält dieselbe nach unseren Anschauungen noch 2 *H*-Teilchen und 2 Elektronen mehr in jedem Kern. Wir möchten annehmen, daß diese Bestandteile sich in der Achse oder in nächster Nähe des Zentrums, jedenfalls innerhalb des radioaktiven α-Ringes befinden, dann enthält das *RaD* nach denselben Emissionsvorgängen, wie sie in der *Th*-Reihe stattfinden, also auch noch 2 Elektronen und 2 *H*-Teilchen mehr, als das stabile *Th*-Blei; da die stabilen Endprodukte einander jedenfalls sehr ähnlich sein werden und *H*-Teilchen, soviel wir heute wissen, nicht emittiert werden, so ist durch die Anwesenheit dieser beiden *H*-Teilchen nebst den 2 Elektronen das nochmalige Eintreten zweier β-Zerfalle und eines α-Zerfalls in der Radiumreihe im Gegensatz zur Thoriumreihe zu begründen. Das schließliche Endprodukt der *Ra*-Reihe sieht also nach unseren Vorstellungen geradeso aus wie das der *Th*-Reihe, nur ist das zweifach positiv geladene *He*-Teilchen im Zentrum ersetzt durch 2 *H*-Teilchen. Da also der innerste Kern des Kerns der Elemente der *Ra*-Reihe anders beschaffen ist, so wird darin wohl auch der Grund zu suchen sein, daß das relativ stabile Stammelement einer anderen Plejade angehört als das der *Th*-Reihe.

Auch auf die *Ac*-Reihe sind unsere Überlegungen ohne weiteres anwendbar, wenn man die Tatsache, daß auf *UY* und *AcB* ein in bezug auf β-Zerfall stabileres Element folgt, dahin deutet, daß die *Ac*-Reihe ein ungerades Atomgewicht hat und dementsprechend in den der *Th*-Reihe analogen Elementen das zentrale α-Teilchen durch ein *H*- oder X_3-Teilchen (J. J. Thomson) ersetzt denkt, sowie im innersten β-Ring ein Elektron weniger annimmt. Wollte

1) Verf. l. c.

man an der Abzweigung der *Ac*-Reihe von der *U-Ra*-Reihe beim *U* II festhalten, so böte sich die Möglichkeit, anzunehmen, daß das *U* II auf zweierlei Art α-Zerfall erleiden kann, nämlich entweder ein α-Partikel aus dem Ring emittierend sich in Ionium oder das aus der Achse emittierend sich in *UY* verwandeln kann; doch müßte diesfalls *AcB* mit *RaD* identisch zusammengesetzt sein.

Zuletzt sei noch versucht, aus unseren Vorstellungen noch eine Konsequenz zu ziehen. Man betrachtet heute vielfach die radioaktiven Elemente alle als α- und β-strahlend und nimmt an, daß eben nur meist eine der beiden Zerfallswahrscheinlichkeiten derart überwiege, daß das Radioelement entweder ausschließlich als α- oder ausschließlich als β-Strahler erscheine.

Wir wollen von diesem Standpunkt einmal die aufeinanderfolgenden α-Strahler in der Mitte der Reihen betrachten. Beispielsweise in der *Th*-Reihe folgt auf den β-Strahler $MsTh_1$ der kurzlebigere β-Strahler $MsTh_2$, ein Umstand, der wohl mit dem auch sonst beobachteten Symmetriebedürfnis der Elektronen begründet werden kann, das wir bereits einmal[1]) herangezogen haben. Das nächste Element in der Reihe, *RdTh*, enthält nach unserer Vorstellung wieder eine gerade Zahl Kernelektronen und außerdem 2 Elektronen weniger als $MsTh_1$; daher muß es in bezug auf β-Zerfall stabiler sein als $MsTh_1$. Die bei *RdTh* tatsächlich beobachtete β-Strahlung würde sich diesen quantitativen Überlegungen ohne weiteres fügen, falls man annehmen will, daß sie aus dem Kern stammt. Während des weiteren α-Zerfalls über *ThX* und *ThEm* bis *ThA* ist wegen der „Konzentrationsverminderung" der positiven Ladungen im innersten Teil des Kernes eine Steigerung der β-Zerfallswahrscheinlichkeit zu erwarten; da aber die jedenfalls weitaus größere Steigerung der β-Zerfallswahrscheinlichkeit durch die Inversion beim Zerfall des *ThA* nur zu einem β-Strahler (*ThB* mit der Periode $T = 10{,}6^h$ führt, so ist die Steigerung derselben durch die α-Zerfalle von *RdTh*, *ThX* und *ThEm* jedenfalls relativ so geringfügig, daß schon beim *ThX* die α-Zerfallswahrscheinlichkeit sie vollständig überdeckt. Für die beim *RdAc* nachgewiesene β-Strahlung gelten dieselben Überlegungen und es ist also selbstverständlich, daß eine solche β-Strahlung neben der α-Strahlung hier nur am Anfang der Reihe aufeinanderfolgender α-Strahler mit wachsender Zerfallsgeschwindigkeit auftreten kann. Aus diesem Grunde müssen wir auch heute die β-Strahlung des Radiums beiseite lassen, bis eingehendere Spezialisierung der Vorstellungen vom Bau des innersten Teiles des Kernes der *Ra*-Reihe das Auftreten einer β-Strahlung daselbst nicht schon beim *U* II oder *Io*, sondern erst beim *Ra* zu erklären erlaubt. Es verlohnt sich vielleicht, nach dem eventuellen radioaktiven Charakter einer solchen Nebenreihe zu fragen. Unsere Annahmen über die Anordnungen der Ladungen im Kern führen hier zu der Vorstellung, daß der innerste β-Ring ein β-Teilchen verloren hat und daher der nächste (radioaktive) α-Ring sich ausdehnt und mit ihm wahrscheinlich auch alle folgenden Ringe. Dies hat eine Herabsetzung aller Frequenzen und damit nach dem Lindemannschen Ansatze für die Zerfallswahrscheinlichkeit

$$\lambda = (\nu\tau)^{\lambda}$$

auch eine Herabsetzung dieser zur Folge, über deren Größenordnung sich nichts auch nur Annäherndes sagen läßt. Es ist sehr wohl denkbar, daß die Produkte dieses β-Zerfalls überhaupt stabil sind. Wir wollen nur noch bemerken: eine Ausdehnung des radioaktiven α-Ringes auf einen Radius von etwa $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm, hätte zur Folge, daß ausgeschleuderte α-Teilchen weniger als die kritische Geschwindigkeit von $6 \cdot 10^8$ cm sec^{-1} haben und nicht mehr ionisierend wirken würden. Ferner: eine aus aufeinanderfolgenden α-Strahlern ungerader Valenz bestehende Nebenreihe würde keine Emanation enthalten, Spuren der Elemente dieser Nebenreihe, seien sie noch so stabil, könnten nur in sehr kleiner Menge im Verhältnis zum stabilen Endprodukt der Hauptreihe vorhanden sein. Ein Ultracäsium wäre infolge seiner chemischen Eigenschaften sehr schwer, leichter spektroskopisch nachzuweisen. Am ehesten wäre wohl noch ein Ultrajod zu fassen. In diesem Zusammenhange kann man kaum umhin, daran zu denken, daß Soddy[1]) in den von ihm anläßlich der Atomgewichtsbestimmung des *Th*-Bleies analysierten Ceyloner Thoriten 1 bis 2 g Jod auf zirka 80 g *Pb* fand.

Betreffs der β-Strahlungen bei *RdTh* und *RdAc* sind Deutungsversuche wie der hier unternommene ja allerdings durch die bis heute vorliegenden experimentellen Befunde kaum gerechtfertigt, doch bietet unser aus alternierenden α- und β-Ringen aufgebautes Kernmodell die Möglichkeit für eine ganze Reihe wesentlicher Einzelheiten im Verlaufe des radioaktiven Zerfalls Erklärungen zu geben.

1) Nature **94**, 615, 1915.

Uppsala, 6. September 1920.

(Eingegangen 18. September 1920.)

1) Vers. l. c.

Bemerkung zur Rotationsbewegung im Gravitationsfeld der Sterne.

Von A. Kopff.

Im 19. Jahrgang dieser Zeitschrift hat H. Thirring[1]) gezeigt, daß im Gravitationsfeld ferner rotierender Massen Kräfte wirksam sind, die der Zentrifugal- und Corioliskraft entsprechen. Diese Untersuchung stützt sich auf die älteren Einsteinschen Gravitationsgleichungen (ohne das kosmologische Zusatzglied), und die Integration ist unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die $g_{\mu\nu}$ im Unendlichfernen gewissen Grenzwerten zustreben. Bei einer Rotation gegen ein Koordinatensystem, in welchem diese Grenzbedingungen erfüllt sind, treten die Zentrifugal- und Corioliskräfte der klassischen Mechanik auf.

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß man zu denselben Kräften gelangt, wenn man die erweiterten Einsteinschen Gravitationsgleichungen[2]) zugrunde legt. Eine Lösung dieser Gleichungen ist durch die Werte:

$$\left.\begin{aligned} g_{\mu\nu} &= -\left(\delta_{\mu\nu} + \frac{x_\mu x_\nu}{R^2 - r^2}\right); \quad \mu, \nu = 1, 2, 3 \\ g_{14} &= g_{21} = g_{34} = 0 \qquad g_{44} = 1 \end{aligned}\right| \tag{1}$$

gegeben. Beschränkt man sich auf die Umgebung eines der beiden Nullpunkte und transformiert man mittels:

$$\begin{aligned} x_1' &= +x_1 \cos\left(\omega' \frac{x_4}{i}\right) + x_2 \sin\left(\omega' \frac{x_4}{i}\right); \; x_3' = x_3 \\ x_2' &= -x_1 \sin\left(\omega' \frac{x_4}{i}\right) + x_2 \cos\left(\omega' \frac{x_4}{i}\right); \; x_4' = x_4 \end{aligned} \tag{2}$$

die Gravitationspotentiale auf ein Koordinatensystem, das gegen die Gesamtheit der im Durchschnitt ruhenden Materie mit der Winkelgeschwindigkeit ω' rotiert, so ergeben sich für die in Frage kommenden $g'_{\mu\nu}$ (wenn man sich auf dieselben Näherungen wie H. Thirring beschränkt) die Beträge:

$$\left.\begin{aligned} g_{14}' &= -i x_2' \omega'; \; g_{24}' = +i x_1' \omega' \\ g_{34}' &= 0; \; g_{44}' = 1 + x_1'^2 \omega'^2 + x_2'^2 \omega'^2 \end{aligned}\right| \tag{3}$$

und für die Feldkomponenten $\Gamma_{\mu\nu}^{\sigma}$ die Werte:

$$\left|\begin{array}{cccc} 0 & -i\omega' & 0 & -\omega'^2 x_1' \\ i\omega' & 0 & 0 & -\omega'^2 x_2' \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \omega'^2 x_1' & \omega'^2 x_2' & 0 & 0 \end{array}\right| \tag{4}$$

Im rotierenden Koordinatensystem erhält man zufolge der Bewegungsgleichungen der Relativitätstheorie die Beschleunigungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2 x_1'}{dt^2} &= +2\omega' \frac{dx_2'}{dt} + \omega'^2 x_1' \\ \frac{d^2 x_2'}{dt^2} &= -2\omega' \frac{dx_1'}{dt} + \omega'^2 x_2' \\ \frac{d^2 x_3'}{dt^2} &= 0. \end{aligned}\right| \tag{5}$$

Hieraus folgt also in derselben Näherung, in der die Newtonschen Gesetze gelten, daß die Zentrifugal- und Corioliskräfte der klassischen Mechanik auftreten, sobald eine Rotation im Gravitationsfeld der im Durchschnitt ruhenden und gleichmäßig verteilten Materie des Weltalls stattfindet. Angenommen ist hierbei noch, daß letzteres räumlich geschlossen ist.

Heidelberg-Königstuhl, Oktober 1920.

(Eingegangen 10. Oktober 1920.)

1) H. Thirring, Über die Wirkung rotierender ferner Massen in der Einsteinschen Gravitationstheorie. Diese Zeitschr. **19**, 33, 1918.

2) A. Einstein, Kosmologische Betrachtungen zur allgemeinen Relativitätstheorie. Berl. Sitzungsber. 1917, S. 142.

Über die Verwertung des Spiegelbildes in der Photogrammetrie.

Von Werner Kramer.

Zur photogrammetrischen Bestimmung der wahren Maßverhältnisse eines Gegenstandes werden wenigstens zwei Photogramme mit innerer Orientierung und von verschiedenen Standpunkten aus gebraucht. Im Folgenden soll gezeigt werden, daß man dennoch mit nur einem Photogramme auskommt, sobald dieses ein Spiegelbild des zu messenden Gegenstandes mit enthält[1]). Das Spiegelbild auf dem Photogramme kann nämlich angesehen werden als eine zweite Aufnahme des Gegenstandes, für das als Auge das Spiegelbild des eigentlichen Auges zu nehmen ist.

In Fig. 1 bedeute Σ die spiegelnde Ebene, B die beliebig gegen Σ geneigte Bildtafel, O das Auge, O_1 das Spiegelbild des Auges. Die Zeichenebene H werde durch OO_1 senkrecht zu B und Σ gelegt. Die Schnitte von H mit Σ und B seien w und n; w ist dabei in H Symmetriegrade zu O, O_1 während n sich aus der Orientierung des photographischen Apparates ergibt.

Wir betrachten einen beliebigen Punkt M

1) Dieser Fall scheint bisher nicht betrachtet worden zu sein. Wenigstens berichtet weder Laussedat in seinen „Recherches sur les instruments" darüber, noch bringt C. Pulfrich in seiner Schrift „Stereoskopisches Sehen und Messen" diesbezügliche Literaturangaben. Auch in Doležals Berichten über die Fortschritte der Photogrammmetrie in dem „Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik" (Bd. 14—24) findet sich nichts.

des Halbraumes über Σ mit dem Spiegelbild M_1. Nach dem Reflexionsgesetz liegen M und M_1 derart, daß sich OM_1 und O_1M in einem Punkte S in die Punkte M', M_1', $\overline{M}'$, $\overline{M}_1'$ S', wobei S' auf w der Schnittpunkt der Geraden $O\overline{M}_1'$ M'_1 und O_1M' ist.

FIG. 2.

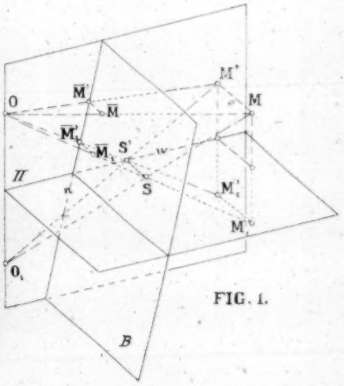


FIG. 1.

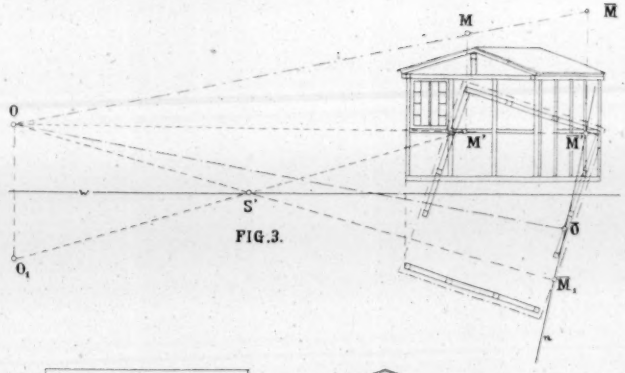


FIG. 3.

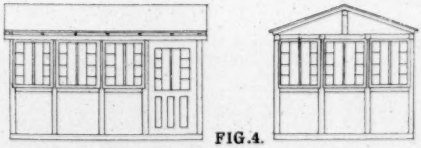


FIG. 4.

der spiegelnden Ebene schneiden. Das Photogramm gibt die Bildpunkte $\overline{M}$, $\overline{M}_1$ von M und M_1. Durch senkrechte Projektion auf II gehen die Punkte M, M_1, $\overline{M}$, $\overline{M}_1$, S bezüglich über

Bekannt ist nun in der Zeichenebene II die Lage der Punkte O, O_1 und die Lage der Geraden w und n. Aus dem Photogramm B, in dem die Gerade n gleichfalls festliegt, ergeben

sich in H die Punkte M', M_1'. Der Schnittpunkt der Geraden w mit dem Strahl OM_1' ist S'. Der Projektionspunkt M' ist sonach als Schnitt der Geraden O_1S' mit OM' bestimmt. Damit ist M im Aufriß festgelegt. Um den zugehörigen Grundriß angeben zu können, muß man noch die Entfernung des Punktes M von der Zeichenebene H kennen. Sie ergibt sich sofort aus der Ähnlichkeit der Dreiecke $OM'\,\overline{M}$ und $OM'\,M_1$, die gegebenenfalls um OM' in die Zeichenebene H hineingedreht werden.

Das Verfahren ist an einem Beispiel durchgeführt worden: Fig. 2 gibt ein Photogramm, dessen innere Orientierung durch die Plattenneigung gegen die spiegelnde Ebene Σ (hier die horizontale Wasserfläche) und durch die Entfernung $O\overline{O}$ des Objektivmittelpunktes von der Platte gegeben ist. Die Bezeichnung ist der Fig. 1 entsprechend gewählt, so daß sich die Einzelheiten der Konstruktion für den Punkt M verfolgen lassen. In Fig. 3 ist Aufriß und Grundriß bestimmt worden. Daraus sind die Maße für die Front- und Seitenansicht in Fig. 4 entnommen.

Sollen nicht nur die Maßverhältnisse, sondern auch die wahren Maße selbst dem Photogramm entnommen werden, so ist bei der Aufnahme entweder der Abstand des Objektivmittelpunktes von der spiegelnden Ebene zu messen, oder ein Maß am Gegenstand selbst zu bestimmen.

(Eingegangen 1. Oktober 1920.)

Über eine neue Methode zur näherungsweisen Lösung von Differentialgleichungen.

Von Alexander Fischer, Göding (Mähren).

Das von W. Ritz[1]) erdachte und von H. Lorenz[2]) verallgemeinerte Näherungsverfahren zur Lösung von Elastizitätsproblemen erfreut sich infolge seiner Eleganz in der mathematisch-physikalischen und technischen Literatur größter Beliebtheit und wächst sein Anwendungsgebiet noch immer. Es benützt ein Minimalprinzip, und zwar beruht es auf der Bedingung, daß die Differenz J der innern Arbeit L und der doppelten äußern Arbeit L_a

$$J = L - 2L_a \qquad (1)$$

im Falle des elastischen Gleichgewichts zu einem Minimum wird[1]). Ritz setzt die Näherungslösungen aus einer Reihe zusammen, deren Glieder aus Funktionen der Koordinaten

$$F_1(x, y, z)\, F_2(x, y, z) \ldots,$$

welche die Grenzbedingungen für sich erfüllen, sowie aus einem unbestimmten Faktor bestehen, welcher eben unter Anwendung des genannten Minimalprinzipes bestimmt wird. Für zweidimensionale Probleme, die auf gewöhnliche Differentialgleichungen hinauslaufen, wäre also folgender Ansatz zu verwenden:

$$t = a_1 F_1(x) + a_2 F_2(x) + \ldots \qquad (2)$$

Für Probleme mit bloß einem Koeffizienten genügt schon die Gleichheit beider Arbeiten, was H. Lorenz an mehreren Problemen zur Lösung benützte.

Wie ersichtlich, verlangt das Verfahren zunächst die Aufstellung der Ausdrücke für die Arbeiten, ist daher bloß zur Lösung von Problemen geeignet, bei denen eine solche möglich ist.

Im folgenden soll ein Verfahren gegeben werden, das mit dem soeben behandelten Ritzschen große Ähnlichkeit aufweist, das aber, da ihm eine rein analytische Minimalforderung zugrunde gelegt ist, stets anwendbar ist, wo es sich um Gewinnung von partikulären Näherungslösungen handelt. Es knüpft an eine Differentialgleichung unmittelbar an und ist infolgedessen sein Anwendungsgebiet ein viel größeres. Es möge bei dieser Gelegenheit bemerkt werden, daß es in der hier mitgeteilten Form — und zwar aus später erwähnten Gründen — bloß auf gewöhnliche Differentialgleichungen anwendbar ist, daß es aber zweifellos auch auf partielle Differentialgleichungen wird erweitert werden können, wodurch es auch in dieser Hinsicht dem Ritzschen Verfahren ebenbürtig sein wird.

Das Verfahren beruht auf der von H. v. Sanden in seiner „Praktischen Analysis“[2]) gegebenen Approximationsrechnung zur Approximation von ebenen Kurven, die er — im Gegensatz zu anderen — auf der Methode der kleinsten Quadrate aufbaut. Die Minimalforderung ist in diesem Falle die, daß die Summe der Quadrate der Kurvendifferenzen — zwischen gegebener und approximierender Kurve — ein Minimum werde. Hierin liegt also die erwähnte Beschränkung, daß nämlich infolge der Verwendung von ebenen Kurven bloß zweidimensionale Probleme, bzw. gewöhnliche Differentialgleichungen gelöst werden können und ist die erwähnte Er-

1) Crelles Journal 1908: „Über eine neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der mathematischen Physik“.

2) Diese Zeitschr. 1913 und Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1913: „Näherungslösungen von Problemen der Elastizitätstheorie“. Siehe auch Anm. 1) in der nächsten Spalte.

1) H. Lorenz, Lehrb. d. techn. Physik IV. Techn. Elastizitätslehre 1913. München, Oldenbourg.

2) v. Sanden, Prakt. Analysis (Handbuch d. angewandten Mathematik I) 1914. Leipzig, Teubner.

weiterung in der Aufstellung und Verwendung einer Theorie der Flächenapproximation zu erblicken.

Das Wesen der Approximationsrechnung ist in kurzen Worten erledigt: Es sei eine Kurve $f(x)$ gegeben und soll dieselbe in einem bestimmten gegebenen Bereich (x_1, x_2) durch eine Kurve von der Gleichung

$$\varphi = \varphi(x, C_1, C_2, \dots C_n) \qquad (3)$$

approximiert werden. Hierin sind die

$$C_\lambda \; (\lambda = 1, 2 \dots n)$$

die zu bestimmenden Approximationsparameter. Die Forderung, daß dies mit möglichster Annäherung geschehe, lautet:

Das Integral

$$M = \int_{x_1}^{x_2} (f - \varphi)^2 dx \qquad (4)$$

ist zu einem Minimum zu machen. Diese Forderung wird erfüllt, indem man die partiellen Differentialquotienten

$$\frac{\partial M}{\partial C_\lambda} = 0 \; (\lambda = 1, 2, \dots n) \qquad (5)$$

setzt. Hierdurch entstehen n, im allgemeinen nicht lineare Gleichungen für die Größen C_λ und nach Bestimmung derselben ist die Approximationskurve festgelegt.

Wie ersichtlich, reizt die äußere Form zu einem Vergleiche mit dem Ritzschen Verfahren: Es sind unbestimmte Größen vorhanden, zu deren Bestimmung eine Minimalforderung dient, es sind Intervallgrenzen vorgeschrieben, usw. Der entscheidende Schritt ist nun folgender: Die gegebene Differentialgleichung wird in zwei Teile gespalten, und zwar so, daß die eine Seite bloß Funktionen der unabhängigen Veränderlichen enthält, während auf der anderen auch Funktionen der abhängigen Veränderlichen vorkommen. Geht man nun mit dem schon erwähnten Ansatz

$$t = a_1 F_1(x) + a_2 F_2(x) + \dots \qquad (2)$$

in die letztere Seite ein, so wird sie hierdurch ebenfalls bloß Funktion der unabhängigen Veränderlichen, und zwar werden beide Seiten der Gleichung identisch sein, wenn t ein Integral der Differentialgleichung ist. Im allgemeinen wird dies nicht der Fall sein und ist daher die Approximationsrechnung anwendbar: Die Seite der unabhängigen Veränderlichen ist durch die andere Gleichungsseite zu approximieren. [Will man bloß ein partikuläres Integral der Differentialgleichung erhalten, so sind für $F_i(x)$ irgendwelche passende Funktionen anzunehmen.]

Wie leicht einzusehen, werden sich aber je nach der Wahl der zu approximierenden Funktion für den gleichen Ansatz verschiedene Werte der Approximationsparameter ergeben. Für eine bestimmte, gewählte, zu approximierende Funktion ergeben sich Parameter, die sie zwar am besten durch den Ansatz der Näherungslösung approximieren, welche Näherungslösung aber die beste für die Differentialgleichung — gegenüber dem wahren Integral derselben — darstellt, ferner welche zu approximierende Funktion eine mit der nach Ritz erhaltenen identische Näherungslösung ergibt und ob schließlich die nach Ritz erhaltene Lösung mit der für den gewählten Ansatz — im obigen Sinne — besten Lösung zusammenfallen muß, — über alle diese Fragen sind noch eingehende Untersuchungen anzustellen.

Eine solche zu approximierende Funktion ist auch die Null der implizite dargestellten Differentialgleichung

$$f(x, y, y', y'' \dots) = 0.$$

Wird die Approximation für diese durchgeführt, so ergibt sich als Minimalforderung

$$\int_{x_1}^{x_2} f^2(x, y, y', y'')\, dx = \text{Min.}$$

Für diese Wahl der zu approximierenden Funktion haben Durchrechnungen von Elastizitätsproblemen, deren eines im folgenden gegeben wird, die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate ergeben, so daß sich die Vermutung einstellt, daß beide Minimalforderungen identisch sind. Solange aber nicht die oben angedeuteten Untersuchungen ausgeführt worden sind, muß das Verfahren stets mit dem Vorbehalt der „Richtigkeit auf Widerruf" angewendet werden.

Das zu behandelnde Beispiel[1]) betrifft den einseitig horizontal eingespannten Balken, der am freien Ende die Last Q trägt. Ist ξ die Durchbiegung im Abstande z von der Einspannung,

Θ das Trägheitsmoment des Balkenquerschnitts und

E der Elastizitätsmodul,

so lautet die Differentialgleichung der elastischen Linie

$$\frac{d^2\xi}{dz^2} = \varkappa (z_0 - z), \qquad (6)$$

worin für

$$\frac{Q}{E\Theta} = \varkappa \qquad (6a)$$

gesetzt wurde.

Hier lautet die Minimalforderung

1) Siehe Anmerkung 2) und 3) S. 398.

$$\int_0^{z_0} \left| \varkappa (z_0 - z) - \frac{d^2 \xi^2}{d z^2} \right| dz = \text{Min.}$$

Führt man die Rechnung für die von H. Lorenz behufs Behandlung dieses Beispiels nach dem Ritzschen Verfahren gewählten 3 Ansätze durch, so ergibt sich vollkommene Übereinstimmung der Resultate.

Die Ansätze sind:

$$\begin{aligned} &\text{I.} \quad \xi = a_1 z^2 + a_2 z^3, \\ &\text{II.} \quad \xi = a\,(1 - \cos \alpha z), \\ &\text{III.} \quad \xi = a_1 (1 - \cos \alpha z) + a_2 (1 - \cos 3 \alpha z), \end{aligned} \qquad \alpha = \frac{\pi}{z_0},$$

worin die a die zu bestimmenden Konstanten sind. Für sie ergeben sich die Werte:

$$\text{in I.} \quad a_1 = \frac{1}{2} \cdot \frac{Q}{E\Theta} \cdot z_0, \quad a_2 = -\frac{1}{6} \frac{Q}{E\Theta},$$

$$\text{in II.} \quad a = \frac{32}{\pi^4} \cdot \frac{Q}{E\Theta} \cdot z_0^3,$$

$$\text{in III.} \quad a_1 = \frac{32}{\pi^4} \cdot \frac{Q}{E\Theta} \cdot z_0^3, \quad a_2 = \frac{a_1}{81}.$$

(Ansatz I ergibt eine mit der exakten Lösung der Differentialgleichung vollkommen identische Lösung.)

Zusammenfassung.

Es wird ein dem Ritzschen Verfahren ähnliches Verfahren zur näherungsweisen Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen gegeben, das im Gegensatz zu diesem auf einer rein analytischen Minimalforderung beruht und daher auf Probleme aller Art anwendbar ist, die auf gewöhnliche Differentialgleichungen hinauslaufen. Für das im Texte angegebene Beispiel aus der Elastizitätstheorie ergibt sich vollkommene Identität der nach beiden Verfahren erhaltenen Resultate.

(Eingegangen 21. August 1920.)

Das Leitvermögen verdünnter mischkristallfreier Legierungen.

(Zur Erwiderung an Herrn K. Lichtenecker.)

Von H. C. Burger.

1. Herr K. Lichtenecker hat kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) einige Bedenken erhoben zu meiner Berechnung[2]) des Leitvermögens einer verdünnten mischkristallfreien Legierung. Ich will hier die Beschwerden des Herrn Lichtenecker kurz beantworten.

2. Meine Berechnung bezieht sich auf Metalle. Die Fälle $\sigma_1 = 0$ bzw. $\sigma_2 = 0$ habe ich daher von vornherein ausgeschlossen, was man auch aus den Gleichungen (1) und (2) sehen kann. Die Diskrepanz meiner Formel (8) in diesen Fällen beruht auf folgenden Umständen.

A. $\sigma_2 = 0$. Aus (5) folgt nur dann (6), wenn $(k - 1)\,x$ klein gegen die Einheit ist. Da aus $\sigma_2 = 0$ folgt: $k = \infty$, ist die Entwicklung, die (6) liefert, nicht gültig. In diesem Falle ist σ unbestimmt, wie von vornherein zu ersehen ist. Ist $\sigma_2 = 0$, aber klein, dann ist (6), und daher auch (8), gültig, wenn x klein genug ist.

B. $\sigma_1 = 0$. Für Platten und Stäbchen ist $Q = 0$, $R = 0$ (bzw. $R = 0$). In (8) sind dann die Brüche $\frac{Q}{\sigma_1}$ und $\frac{R}{\sigma_1}$ (bzw. $\frac{R}{\sigma_1}$) unbestimmt. Das Leitvermögen σ ist also auch unbestimmt, wie man von vornherein sehen kann.

3. Daß schon von Maxwell der Fall erledigt ist, daß die Teilchen Kugeln sind, habe ich leider übersehen. Mein Resultat ist im völligen Einklang mit dem von Maxwell. Wenn der Wert für k nicht in (6) sondern in (5) substituiert wird, findet man genau seine Formel. Ich habe aber σ nach x entwickelt und das erste Glied, von dem ich sicher war, behalten. Weder Maxwell noch ich können vom Glied mit x^2 etwas aussagen, weil bei der Bestimmung von $\frac{\mathfrak{S}_2}{\mathfrak{S}_1} = k$ die Glieder mit x und höheren Potenzen fortgelassen sind.

4. Meiner Berechnung ist die Annahme, daß $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ von der Einheit nicht sehr abweicht, völlig fremd. Nur habe ich, wie schon oben gesagt, angenommen, daß $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ weder Null noch unendlich ist.

Freilich muß in jedem Falle x klein genug sein, um die Entwicklung, die von (5) zu (6) führt, zu gestatten. Aber für jeden Wert von $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ existiert ein endlicher, wiewohl vielleicht kleiner Wert von x, für welchen diese Entwicklung erlaubt ist.

5. Daß die Unterschiede der Leitfähigkeit, die Herr Lichtenecker beispielsweise berechnet hat[1]), klein sind, kann ich nicht beistimmen. Daß die Eigenschaften verdünnter Lösungen sich wenig von denen des Lösungsmittels unterscheiden und daher auch untereinander kleine absolute Differenzen zeigen, ist nicht zu ver-

1) Diese Zeitschr. **21**, 352, 1920.
2) Diese Zeitschr. **20**, 73, 1919.

1) l. c. S. 354.

wundern. Wichtig sind nicht die Werte des Leitvermögens selbst, aber die Unterschiede mit dem Leitvermögen des Lösungsmittels. Diese hängen sehr beträchtlich von der Form der Teilchen ab.

6. Meine Formeln sind nicht unsicher, sondern sie stellen Näherungen dar. Wenn man σ als Funktion von x nach x entwickelt, sind die Glieder mit x^0 und x^1 durch die Formel (8) richtig dargestellt. Die folgenden Glieder dieser Entwicklung habe ich nicht untersucht. Ob daher (8) für $x = 0{,}01$ (Beispiel von Lichtenecker) eine genügende Näherung darstellt, kann ich nicht entscheiden, aber daß es ein Gebiet gibt, in dem (8) gilt, und in dem die „Leitfähigkeitsverminderung" erheblich von der Gestalt der Teilchen abhängt, ist sicher. Ich meine nicht fehlzugehen, wenn ich behaupte, daß auch für konzentrierte Legierungen ein beträchtlicher Einfluß der Form der Teilchen bestehen wird[1].

1) Meine Arbeit berührt nicht die Richtigkeit der Rechnungen des Herrn Lichtenecker, sondern nur deren allgemeine Anwendbarkeit.

Utrecht, Instituut voor theoretische Natuurkunde, August 1920.

(Eingegangen 10. September 1920.)

Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Wirkung rotierender ferner Massen in der Einsteinschen Gravitationstheorie"[1].

Von Hans Thirring.

Von den Herren Laue und W. Pauli wurde ich freundlichst auf folgende Fehler in meiner oben genannten Arbeit aufmerksam gemacht: Bei der näherungsweisen Integration der Einsteinschen Feldgleichungen bedeutet in den Formeln für die retardierten Potentiale $\gamma_{\mu\nu}$ [Gl. (3) l. c.] die Größe dV einfach das gewöhnliche räumliche Volumelement des Integrationsraumes (in Polarkoordinaten: $r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta dq$) und nicht, wie von mir irrigerweise behauptet, das natürlich gemessene Volumelement

$$i \frac{dx_4}{ds} r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta dq.$$

Es ist daher in den Gleichungen (10) und (12) überall ein Faktor $i \frac{dx_4}{ds}$ zu streichen. Ferner wurde inkorrekterweise beim Übergang von Gleichung (12) zu (13) gesetzt: $\int \varrho_0 dV = M$. Statt dessen gehört richtig:

$$\int \varrho_0 dV_0 = i \int \varrho_0 \frac{dx_4}{ds} dV = M$$

oder mit Berücksichtigung von (11):

$$M = 4\pi\sigma a^2 \left(1 + \frac{\omega^2 a^2}{3}\right).$$

Durch Elimination dieser Fehler erhält man für die Koeffizienten $g_{\mu\nu}$ des Linienelements an Stelle von (10) das untenstehende Schema (Gl. (16)).

Die Bewegungsgleichungen für den Massenpunkt lauten dann folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} &= -\frac{8kM}{3a}\omega\dot{y} + \frac{4kM}{15a}\omega^2 x \\ \ddot{y} &= +\frac{8kM}{3a}\omega\dot{x} + \frac{4kM}{15a}\omega^2 y \\ \ddot{z} &= -\frac{8kM}{15a}\omega^2 z \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Es bleibt also gegenüber meinen ursprünglichen Formeln (22) die Corioliskraft ungeändert: zum Zentrifugalkraftglied tritt jedoch der Faktor $^4/_5$ hinzu.

Ferner lauten die Bewegungsgleichungen in dem mit der Winkelgeschwindigkeit ω' rotierenden Bewegungssystem (s. Gl. 25):

$$g_{\mu\nu} = \begin{vmatrix} -1 - \frac{2kM}{a}\left[1 + \frac{a^2\omega^2}{3} - \frac{2\omega^2}{15}(z^2 + x^2 - 2y^2)\right], & + \frac{2kM}{a}\frac{\omega^2}{5}xy, & 0, & + i\frac{4kM}{3a}\omega y \\ + \frac{2kM}{a}\frac{\omega^2}{5}xy, & -1 - \frac{2kM}{a}\left[1 + \frac{a^2\omega^2}{3} - \frac{2\omega^2}{15}(z^2 + y^2 - 2x^2)\right], & 0, & - i\frac{4kM}{3a}\omega x \\ 0, & 0, & 0, & 0, \\ + i\frac{4kM}{3a}\omega y, & - i\frac{4kM}{3a}\omega x, & 0, & -1 + \frac{2kM}{a}\left[1 + a^2\omega^2 - \frac{2\omega^2}{15}(2z^2 - x^2 - y^2)\right] \end{vmatrix} \quad (16)$$

1) Diese Zeitschr. **19**, 33, 1918.

$$\left.\begin{aligned} \ddot{x} &= 2\left[\omega'\left(1+\frac{2kM}{a}\right)-\omega\frac{4kM}{3a}\right]\dot{y}+\left\{\omega'^2\left(1+\frac{2kM}{a}\right)-\omega\omega'\frac{8kM}{3a}+\omega^2\frac{4kM}{15a}\right\}x\\ \ddot{y} &= -2\left[\omega'\left(1+\frac{2kM}{a}\right)-\omega\frac{4kM}{3a}\right]\dot{x}+\left\{\omega'^2\left(1+\frac{2kM}{a}\right)-\omega\omega'\frac{8kM}{3a}+\omega^2\frac{4kM}{15a}\right\}y\\ \ddot{z} &= -\frac{8kM}{3a}\omega^2 z. \end{aligned}\right| \quad (25)$$

Auch hier führt die Berichtigung des Fehlers einfach dazu, daß bei den Termen mit ω^2 noch der Faktor $^4/_5$ hinzugefügt werden muß. Infolge eines weiteren Rechenfehlers bei der Transformation auf das rotierende Koordinatensystem stand in dem Term mit $\omega\omega'$ ursprünglich der Faktor $^4/_3$ statt $^8/_3$. Es sind daher im vorletzten Absatz meiner Arbeit zwei Sätze noch folgendermaßen zu verbessern: „Läßt man nun das Bezugssystem gleichsinnig mit der Hohlkugel mitrotieren, so wird zunächst für kleine Werte von ω' die Zentrifugalkraft abnehmen und erreicht ein Minimum, wenn $\frac{\omega'}{\omega}$ gleich dem „Mitführungskoeffizienten" geworden ist. Von da ab wächst sie wieder und erreicht, sobald $\frac{\omega'}{\omega}$ gleich dem doppelten Mitführungskoeffizienten wird, den ursprünglichen Wert, den sie für $\omega' = 0$ hatte".

Das prinzipielle Resultat meiner Arbeit (Auftreten von Zentrifugal- und Corioliskräften im Gravitationsfelde der fernen rotierenden Massen) bleibt vollständig ungeändert.

Wien, 15. Oktober 1920.

(Eingegangen 25. Oktober 1920.)

BESPRECHUNGEN.

P. Luckey, Einführung in die Nomographie. Zweiter Teil: Die Zeichnung als Rechenmaschine. (Mathematisch-physikalische Bibliothek, Bd. 37.) 8°. IV, 63 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1919. M. 1.— u. Teuerungszuschlag.

Dem Büchlein ist weite Verbreitung in Physikerkreisen zu wünschen! Aus dem Gebiet der Nomographie sind diejenigen Methoden herausgegriffen, die sich ihrer vielseitigen Brauchbarkeit wegen schon häufig in der physikalischen und technischen Literatur vorfinden, und es ist dem Verfasser gelungen, in flotter und klarer Darstellung einen Überblick zu geben, nicht nur über die Prinzipien der Nomographie, sondern auch über ihre praktische Anwendung, die an zahlreichen, sehr instruktiven Beispielen gezeigt wird.

Der vorliegende Band, zu dessen Verständnis die Lektüre des ersten übrigens nicht erforderlich ist, behandelt zunächst die „Funktionsleiter", d. h. die Darstellung einer Funktion durch bezifferte Teilstriche einer Geraden, auf der auch das Prinzip des Rechenschiebers basiert.

Sehr eingehend wird darauf das „Logarithmenpapier" behandelt, eine Art Millimeterpapier, dessen Netz für eine oder beide Koordinaten logarithmisch geteilt ist und das im Handel zu haben ist, ohne bisher die gebührende Verbreitung gefunden zu haben.

Ferner geht der Verfasser ausführlich auf die Fluchtlinien-Nomogramme ein, deren Übersichtlichkeit ihnen in der technischen Literatur bereis einen festen Platz gesichert hat.

Wenn im folgenden einige kritische Bemerkungen gemacht werden, so sollen dies lediglich Vorschläge für eine hoffentlich recht bald nötig werdende Neuauflage sein.

Bei der Auseinandersetzung des Prinzips der Funktionsleiter (S. 2) wäre es klarer, in der Gleichung $x = l \cdot f(a)$ alle drei Buchstaben x, l, a als reine Zahlen aufzufassen und den Abstand OP des Teilstriches P vom Nullpunkt O nicht mit x zu bezeichnen, sondern $OP = x$ mm zu schreiben. Ebenso auf S. 30 $AP = u$ mm, $BQ = v$ mm, $CR = w$ mm.

Ferner müßte darauf hingewiesen werden, daß die Längeneinheit l doch in praxi nicht beliebig ist, sondern von der gewünschten Genauigkeit abhängt. Ist da der Betrag der kleinsten Zahl, die man ablesen will, und nimmt man an, daß auf der Zeichnung halbe Millimeter noch sicher darstellbar sind, so wird man in der Näherungsgleichung $dx = l \cdot f'(a)\, da$ $dx = 0{,}5$ zu setzen haben und daraus eine Anweisung für l entnehmen. Diese Überlegung entscheidet auch, ob ein geplantes Nomogramm die erforderliche Genauigkeit leisten wird.

Bei der Anfertigung einer Funktionsleiter (und eines Nomogramms überhaupt) spielt die Interpolation eine wichtige Rolle, da es keineswegs nötig ist, die Lage aller Teilstriche und Punkte zu berechnen, sondern nur ein hinreichend dichtes Gerippe, das durch lineare Interpolation weiter auszufüllen ist. Hierbei leistet ein sogenannter Proportionszirkel gute Dienste. Bei dem Beispiel der Strömung in Rohrleitungen (S. 24) wäre ein Hinweis auf den Gültigkeitsbereich der gewonnenen Formel und die sogenannte kritische Geschwindigkeit angebracht. Auf S. 28 wäre vielleicht zu bemerken, warum ein gewöhnliches Lineal als Weiser nicht brauchbar ist.

Am Ende des siebenten Abschnittes ließe sich zwanglos die Erweiterung der darin besprochenen Methode auf vier Variabelen anfügen, welche sich ergibt, wenn man die Koeffizienten a, b und c der Gleichung (4) von zwei Variabelen abhängen läßt. Statt die quadratische Gleichung in mehreren Beispielen zu be-

handeln, wäre es wohl besser, auch einmal die kubische Gleichung heranzuziehen. Dabei könnte die Bemerkung Platz finden, daß es vielfach die Aufgabe des Nomogramms (und graphischer Methoden überhaupt) ist, Näherungswerte zu finden, deren Verbesserung der Rechnung überlassen bleibt. v. Sanden.

J. Perry, Höhere Mathematik für Ingenieure. Autor. deutsche Bearbeitung von R. Fricke u. F. Süchting. Dritte Auflage. 8°. XVI, 450 S. u. 106 Fig. Leipzig, B. G. Teubner. 1919. M. 20.—, geb. M. 22.—

Das eigenartige Buch erscheint in dritter Auflage, die sich von den beiden ersten durch eine übersichtlichere Unterteilung des Stoffes mit entsprechenden Überschriften unterscheidet. Am Inhalt selbst ist nur wenig geändert.

Daß jemand, ohne besonders mathematisch veranlagt zu sein und ohne andere Lehrbücher oder Vorlesungen benutzen zu können, aus diesem Buche Mathematik lernt, halte ich für ausgeschlossen. Der große Wert des Buches liegt aber darin, daß es ein vortreffliches Übungsbuch für das Studium der Mathematik — besonders an technischen Hochschulen — darstellt.

Eine intensive Durcharbeitung des Buches wird dem Leser eine sehr förderliche Gewandtheit in der Anwendung mathematischer Methoden vermitteln. Es ist ja eine bekannte Tatsache, daß dem angehenden Ingenieur — und für den Physiker dürfte das gleiche gelten — die Aneignung des mathematischen Denkapparates weniger Schwierigkeiten macht, als die Aufgabe, bei einem vorgelegten Problem der Technik oder Physik den richtigen Punkt zu finden, wo das mathematische Werkzeug anzusetzen ist, und es dann weiter richtig zu benutzen. Diese Fähigkeit, „den geeigneten Ansatz zu finden", läßt sich nur durch Übung erwerben und dazu bietet das Perrysche Buch die günstigste Gelegenheit. In den ersten beiden Kapiteln werden aus fast allen Gebieten der technischen Physik Beispiele behandelt und teilweise auch zahlenmäßig durchgerechnet.

Die Darstellung ist flott und anregend — auch zur Kritik, denn vom systematisch-mathematischen Standpunkt ist manches nicht „in Ordnung". Es ist kein Nachteil, denn der mathematisch geschulte Leser findet schon das Richtige heraus. Und wenn er an der Formulierung Anstoß nimmt — um so besser wird er eine präzise Darstellung zu würdigen wissen. Wünschenswert erscheint mir allerdings eine sorgfältigere Fassung des Begriffs der Näherung. Eine Näherungsformel benutzt man, um Rechenarbeit zu sparen. Wie weit man darin gehen darf, hängt aber durchaus von der verlangten Genauigkeit ab. Sagt man darüber gar nichts aus, so wäre es, lediglich vom Standpunkte der Arbeitsersparnis aus, am bequemsten alle Zahlen näherungsweise gleich Null zu setzen! Die Näherungsformel $\sin x = x$ ist z. B. doch erst brauchbar, wenn man angibt, daß etwa bei einem Fehler von 1 Proz. mit der Formel gerechnet werden darf, solange $|x| < 0{,}245$ (entsprechend 14°) bleibt. Die Angabe bei Perry, daß die Formel nur für „sehr kleine" x anwendbar, ist ohne praktisch brauchbaren Inhalt und wird die meisten Leser zu übertriebener Sorge bei der Anwendung der Formel veranlassen.

Perry erstrebt offenbar, dem Leser durch zahlreiche numerische Beispiele ein gewisses Gefühl für Genauigkeitsschätzungen anzuerziehen. Ich glaube jedoch, daß trotzdem präzise Angaben über die Gültigkeit von Näherungen nicht überflüssig sind.

Wünschenswert ist es auch, da Perry empirische Funktionen ausdrücklich in den Kreis seiner Betrachtung zieht, wenigstens die graphische Integration heranzuziehen.

Das dritte Kapitel mit der Überschrift „Schwierigere Aufgaben und Lehrsätze" scheint mir aus dem Rahmen des Buches eigentlich herauszufallen. Es werden darin weniger Beispiele als Lehrsätze gebracht und diese in meist unbefriedigender Darstellung. So wird z. B. (S. 362) nach dem „wahren Wert der Funktion $\frac{\ln x}{x-1}$ für $x = 1$" gefragt, statt nach dem Grenzwert.

Ich glaube, der Wert des ganzen Buches würde gewinnen, wenn dies letzte Kapitel wegbliebe. Die dadurch erreichbare Preisreduktion würde den folgenden Auflagen einen noch größeren Leserkreis sichern und das ist durchaus wünschenswert. v. Sanden.

Michele Giua und Clara Giua-Lollini, Combinazioni chimiche fra metalli. gr. 8°. XVI u. 446 S. m. 207 Abbildungen. Mailand, Ulrico Hoepli. 1917. Lire 12,50.

Das Werk beginnt mit einer kurzen Einführung in die Theorie der binären Schmelzdiagramme. Das hier Gegebene erscheint zum Verständnis der nachfolgenden Kapitel kaum hinreichend und zudem nicht einwandfrei. Sodann wird das Wesen der thermischen Analyse dargestellt und gleichzeitig auf eine Unsicherheit hingewiesen, die der Deutung der mit ihrer Hilfe erhaltenen Ergebnisse zuweilen anhaftet, indem die Frage, ob zwei Stoffe eine Verbindung miteinander eingehen oder nicht, durch das Schmelzdiagramm nicht immer mit Sicherheit beantwortet wird. Das dritte Kapitel handelt von der Natur der intermetallischen Verbindungen und erläutert zunächst die Beziehungen zwischen den Begriffen „Chemische Verbindung" und „Phase". Darauf wendet es sich den angeblichen Verbindungen veränderlicher Zusammensetzung zu. Schließlich wird die Zusammensetzung der Metallverbindungen vom Standpunkte der Valenzlehre, ihr Dissoziationsgrad im geschmolzenen und ihre Existenzmöglichkeit im gasförmigen Zustande besprochen. Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit den physikalischen Eigenschaften der Metallegierungen. Die Verfasser schließen sich der Auffassung an, daß eine Verbindung nach festen Verhältnissen einer Diskontinuität, einem singulären Punkte in der Kurve einer physikalischen Eigenschaft in Abhängigkeit von der Zusammensetzung entsprechen müsse, fehlt ein solcher Punkt, so müsse ein mit Hilfe der thermischen Analyse ermitteltes Maximum auf der Schmelzkurve einer Verbindung veränderlicher Zusammensetzung entsprechen. In diesem Kapitel haben die folgenden Eigenschaften: Spezifisches Volumen, Wärmekapazität, elektrische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften, elektrolytisches Potential, thermoelektrische Kraft, Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnung, Härte, Fließdruck und Kristallform Berücksichtigung gefunden. Am Schlusse desselben findet sich ein Abschnitt über die in der Natur vorkommenden intermetallischen Verbindungen. Das nun folgende fünfte Kapitel ist das umfangreichste und behandelt im einzelnen die homöopolaren Metallverbindungen, d. h. die Verbindungen zweier wahren Metalle miteinander, indem die Verbindungen eines Metalls mit einem Elemente metalloiden Charakters (*B, C, Si, P, As, S, Se, Te*) als heteropolare Verbindungen hier keine Berücksichtigung finden. Die Erörterungen stützen sich auf die Schmelzdiagramme der einzelnen Systeme. Die Verfasser benutzen hier in weitgehendem Maße das ausgezeichnete, leider

noch unvollendete Werk von K. Bornemann: „Die binären Metallegierungen", Halle a. S., erste Lieferung 1909, zweite Lieferung 1912. Es ist dies eine in der Form einheitliche Zusammenstellung der Schmelzdiagramme der binären Metallegierungen auf Grund sorgfältiger kritischer Verwertung der bisherigen Untersuchungen, welche zuerst in der Metallurgie (Band 6—9. 1909—1912) erschienen ist. Da die Verfasser an nur zwei Stellen auf das Bornemannsche Werk hinweisen, so muß an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß weitaus die größte Mehrzahl der in diesem Kapitel wiedergegebenen Schmelzdiagramme eine etwas verkleinerte, im wesentlichen unveränderte Wiedergabe der von Bornemann entworfenen Schmelzdiagramme ist, zumal das Schmelzdiagramm als vollständiger Ausdruck der Konstitution einer Metallegierung anzusehen ist und daher im allgemeinen keiner Erläuterungen bedarf. Das sechste Kapitel beschäftigt sich mit den oben erwähnten heteropolaren Verbindungen, soweit sie metallischen Charakter aufweisen. Das siebente Kapitel enthält nach einer kurzen theoretischen Einführung die Beschreibung der wenigen ternären Metallverbindungen, die zurzeit bekannt sind. Einige Tabellen, unter denen eine Bibliographie der binären Systeme ohne chemische Verbindung hervorgehoben sein möge, schließen das Werk. R. Ruer.

G. Berndt, Radioaktive Leuchtfarben. (Sammlung Vieweg, Heft 47.) gr. 8°. IV u. 108 S. m. 28 Fig. u. 1 Tafel. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1920. M. 7.60 u. Teuerungszuschlag.

Das Buch ist vornehmlich für Hersteller und Verbraucher radioaktiver Leuchtfarben bestimmt, enthält aber auch für den Physiker lesenswerte Abschnitte.

Fast die Hälfte des Heftes nehmen drei einführende Kapitel über Phosphoreszenz (10 S.), Radioaktivität (22 S.) und Meßmethoden (10 S.) ein. Sie teilen die Schwäche der meisten derartigen Einführungen, daß sie dem Fachmann Unnötiges sagen und seinen Genauigkeitsansprüchen nicht genügen, während sie den Laien doch nicht zu vollem Verständnis führen können.

Der eigentliche Gegenstand des Buches wird in vier Teilen behandelt. Im Kapitel „Zusammensetzung und Herstellung" (15 S.) werden rein rechnungsmäßig an Hand der radioaktiven Zerfallsgesetze die verschiedenen Möglichkeiten radioaktiver Zusätze zu phosphoreszierendem Zinksulfid mit ihren Vor- und Nachteilen besprochen. Im folgenden Kapitel „Prüfung und Messung" (15 S.) behandelt der Verfasser, vielfach auf eigenen Messungen fußend, die Abhängigkeit der Helligkeit einer Leuchtfarbe von Schichtdicke, Korngröße und Gehalt an α-strahlenden Stoffen, die absolute Photometrie und die physikalisch besonders bemerkenswerte Abnahme der Helligkeit mit der Leuchtdauer. Diese Abnahme findet er im Einklang mit Rutherfords Theorie der Zerstörung der Szintillationszentren. Die übrigen Abhängigkeiten lassen sich, wie bei so unbestimmten Verhältnissen zu erwarten, nicht formelmäßig darstellen. Ein weiteres Kapitel „Verwendung" (7 S.) ist physikalisch ohne Belang, während aus dem Schlußkapitel „Statistik und Ökonomie" zwei Punkte hervorgehoben sein mögen. Erstens schätzt der Verfasser den Jahresverbrauch an *Ra*-Metall für Leuchtfarben allein in Deutschland auf 2 g, die wichtigeren Zwecken nutzlos entzogen werden (Mesothor würde statt dessen genügen), zweitens ergeben die Messungen des Verfassers einen visuellen Ökonomiekoeffizienten von 15 Proz., womit die Leuchtfarben an erster Stelle aller künstlichen Lichtquellen stehen. Wirtschaftlich wäre dagegen eine solche Beleuchtung sehr ungünstig. Gudden.

Berichtigung.

Auf Seite 644 dieser Zeitschrift **21**, 1920 erste Spalte, 19. Zeile von unten lies richtig A. König, statt A. Köster.

Tagesereignisse.

Wie die Zeitung El Argentino in La Plata in ihrer Nummer vom 25. Oktober 1920 mitteilt, fand in diesen Tagen eine **Erinnerungsfeier für den im Oktober 1920 verstorbenen Professor der Elektrotechnik von der National-Universität in La Plata Dr. Konrad Simons** (einem Bruder des jetzigen deutschen Ministers des Auswärtigen) statt. Professor Simons war seinerzeit der einzige der deutschen Professoren in Argentinien, dem der mit der Universität abgeschlossene Vertrag während des Krieges erneuert wurde. Die Fakultät hatte bereits am 19. Dezember 1918 beschlossen, einen von den elektrotechnischen Hörsälen der Universität mit seinem Namen zu bezeichnen. Auch war beschlossen worden, zu seiner Ehrung in dem elektrotechnischen Hörsaal eine Bronzeplatte anzubringen, die besagte, daß der gefeierte Lehrer zugleich der Begründer des elektrotechnischen Unterrichts in Argentinien war. An der Feier beteiligten sich der Rektor und der Senat der Universität, während sich der Präsident der Republik und der deutsche Gesandte offiziell vertreten ließen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Ingenieur M. G. Raeder zum Dozenten für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Trondhjem, Dr. Ernest Anderson, Professor der Agrikulturchemie am Transvaal University College, Pretoria, zum Professor der Chemie an der Universität Nebraska, Lincoln, Neb., D. L. Scofes vom Iowa State College in Ames, Iowa, zum Leiter der Abteilung Chemie an der Illinois Wesleyan University Bloomington Ill., Dr. Lee Irwin Smith, Lehrer für Chemie an der Harvard Universität und Newton W. Speece zu Lehrern für organische Chemie bzw. Chemie an der Universität Minnesota, Minneapolis, Minn.

Gestorben: Der ord. Professor für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Friedrich Dolezalek, der ord. Professor der Elektrotechnik an der Universität La Plata, früher in Jena, Dr. Konrad Simons (während des Weltkriegs), der Farbenphotograph Sir William Abney in London, während des Kriegs der ord. Professor der Physik an der Universität Warschau Dr. Andrej Robertovic Kelly (Colley) (1918), der ord. Professor der Physik an der Technischen Hochschule Moskau Dr. E. Hopius (1918), der ord. Professor der physikalischen Geographie, der Meteorologie und des Geomagnetismus an der Universität Moskau Dr. Ernst Jegorovic Leyst (1918), der ord. Professor der Physik an der Militär-Medizinischen Akademie in St. Petersburg Dr. N. Egoroff (1918), der Professor emer. am Technologischen Institut Nikolaus I. in St. Petersburg Dr. Nikolaj Alexandrovic Heschus (1919), der Assistent am Physikalischen Institut der Petrowski Landwirtschaftlichen Akademie in Moskau G. Pohrt (1919) der Assistent am Physikalischen Institut der Universität Moskau J. Ussigin (1919).

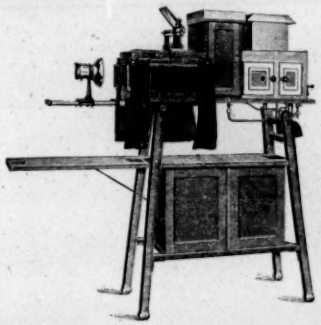
Für die Schriftleitung verantwortlich Dr. Georg Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

MAX KOHL A.G. Chemnitz

Volleingezahltes
= Kapital =
Mk. 1600000.

Physikalische Apparate
Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel
in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel 1910: 4 Große Preise; Turin 1911: 2 Große Preise; Dresden 1911: Großer Preis.



Kleines Megadiaskop. Projektions-Apparat für alle im Unterricht gebräuchlichen Projektionsarten, z. B. für durchfallendes Licht, für auffallendes Licht, für Mikroprojektion, Spektral-, Polarisations-Interferenzerscheinungen usw.

Optische Anstalt

C. P. Goerz A.-G.

Abt. Scheinwerferbau

Leutzsch bei Leipzig

Projektionsapparate

❋

Ablesefernrohre
mit
Autokollimation

Goerz-Bogenlampen

mit **erhöhter** Helligkeit für Projektion, Kinematographie, Mikroskopie, Reproduktions- und Aufnahme-Ateliers, Therapie usw.

Inhaltsverzeichnis:

(B. = Besprechungen.)

Seite

Actiniumfamilie: Über das Abzweigungsverhältnis der — von der Uran-Radiumfamilie, v. A. Smekal . . . 48
Altertum: Vom — zur Gegenwart. (B.) 63
Atomgewichte: Über eine neue periodische Beziehung zwischen den — der chemischen Elemente. V. Die Berechnung der Rydbergschen Konstante, v. K. Fehrle 60
Chemische Elemente: Über eine neue periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten der —. V. Die Berechnung der Rydbergschen Konstante, v. K. Fehrle 60
Das Gymnasium und die neue Zeit. (B.) 64
Des Coudres, Th., Weiß hoher Ordnung 51
Edelgase: Eine approximative Berechnung der Erstarrungswärmen der verflüssigten Edelgase, v. J. Narbutt 52
Erstarrungwärmen: Eine approximative Berechnung der — der verflüssigten Edelgase, v. J. Narbutt . . . 52
Fehrle, K., Über eine neue periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente. V. Die Berechnung der Rydbergschen Konstante 60
Fischer, J., Die Arbeit der Muskeln. (B.) 62
Gegenwart: Vom Altertum zur —. (B.) 63
Geometrie: Lehrbuch der darstellenden —, v. W. Ludwig. (B.) 62
Gleichgewichtssätze: Zu Schottkys — für die elektromagnetisch aufgebaute Materie, v. M. v. Laue . . 46
Gleitfiguren: Elektrodenlose —, v. M. Toepler . . . 59
Gymnasium: Das — und die neue Zeit. (B.) 64
Ionenbeweglichkeit: Messungen der Ionisation und — bei Luftfahrten, v. A. Wigand 36
Ionisation: Messungen der — und Ionenbeweglichkeit bei Luftfahrten, v. A. Wigand 36

Seite

Laue, M. v., Zu Schottkys Gleichgewichtssätzen für die elektromagnetisch aufgebaute Materie 46
Ludwig, W., Lehrbuch der darstellenden Geometrie. (B.) 62
Luftfahrten: Messungen der Ionisation und Ionenbeweglichkeit bei —, v. A. Wigand 36
Materie: Zu Schottkys Gleichgewichtssätzen für die elektromagnetisch aufgebaute Materie, v. M. v. Laue . . 46
Metalldrähte: Versuche über das Fließen von — unter dauernder Belastung, v. P. Ritter 53
Möller, J., Nautik. (B.). 64
Muskeln: Die Arbeit der —, v. J. Fischer. (B.) . . . 62
Narbutt, J., Eine approximative Berechnung der Erstarrungswärmen der verflüssigten Edelgase . . . 52
Nautik, v. J. Möller. (B.) 64
Richarz, Franz†, v. F. A. Vogel 33
Ritter, P., Versuche über das Fließen von Metalldrähten unter dauernder Belastung 53
Rydbergsche Konstante: Über eine neue periodische Beziehung zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente. V. Die Berechnung —, v. K. Fehrle . 60
Schottkys Gleichgewichtssätze: Zu — für die elektromagnetisch aufgebaute Materie, v. M. v. Laue . . 46
Schulze, F. A., Franz Richarz† 33
Smekal, A., Über das Abzweigungsverhältnis der Actiniumfamilie von der Uran-Radiumfamilie . . . 48
Toepler, M., Elektrodenlose Gleitfiguren 59
Uran-Radiumfamilie: Über das Abzweigungsverhältnis der Actiniumfamilie von der —, v. A. Smekal . 48
Vom Altertum zur Gegenwart. (B.) 63
Weiß hoher Ordnung, v. Th. Des Coudres 51
Wigand, A., Messungen der Ionisation und Ionenbeweglichkeit bei Luftfahrten 36

Verlag von S. HIRZEL in Leipzig.

Prinzipien der Atomdynamik

von **Dr. J. Stark**

In drei Teilen.

I. Die elektrischen Quanten. Preis geheftet M. 8.—, gebunden M. 13.—

II. Die elementare Strahlung. Preis geheftet M. 19.50, gebunden M. 25.—

III. Die Elektrizität im chemischen Atom. Preis geheftet M. 20.—, gebunden M. 26.—

ausschließlich Teuerungszuschlag.

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.